



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公表

⑫ 公表特許公報(A)

平1-500912

⑬ 公表 平成1年(1989)3月30日

⑭ Int.Cl.⁴
C 10 M 141/08

識別記号

庁内整理番号
6926-4H※

審査請求 未請求
予備審査請求 未請求

部門(区分) 3(3)

(全 29 頁)

⑮ 発明の名称 硫化組成物および潤滑剤

⑯ 特 願 昭62-506585
⑰ 出 願 昭62(1987)10月1日

⑱ 翻訳文提出日 昭63(1988)6月8日
⑲ 国際出願 PCT/US87/02521
⑳ 国際公開番号 WO88/02771
㉑ 国際公開日 昭63(1988)4月21日

優先権主張 ㉒ 1986年10月8日 ㉓ 米国(US) ㉔ 916,577

㉕ 発 明 者 ザラー, フランク, ビクター アメリカ合衆国 オハイオ 44072 ノベルティ, フォックス ヒルズ ドライブ 13619
㉖ 発 明 者 デービス, カーク, エマーソン アメリカ合衆国 オハイオ 44143 ユークリッド, アバーデーン ドライブ 2105
㉗ 出 願 人 ザ ルブリゾル コーポレーション アメリカ合衆国 オハイオ 44092 ウィクリフ, レークランド ブールバード 29400
㉘ 代 理 人 弁理士 山本 秀策
㉙ 指 定 国 AT(広域特許), AU, BE(広域特許), BR, CH(広域特許), DE(広域特許), DK, FI, FR(広域特許), GB(広域特許), IT(広域特許), JP, LU(広域特許), NL(広域特許), NO, SE(広域特許)

最終頁に続く

請求の範囲

1. 以下の組合せを含有するイオウ含有組成物:

(A) 少なくとも1種の第1のイオウ含有物質: これは、イオウ源と、少なくとも1種のディールスーアルダー付加物との、少なくとも1.7:1のモル比での反応生成物を含有する;

(B) 以下の(B-1), (B-2), (B-3), (B-4), (B-5), および(B-6)を含有する少なくとも1種の第2の物質:

(B-1) イオウ源と、ディールスーアルダー付加物との、1.7 以下:1のモル比の反応生成物、

(B-2) テルペン化合物、

(B-3) 次式で示される、少なくとも1種の他のオレフィン性化合物:



ここで、 R^1 , R^2 , R^3 および R^4 は、独立して、水素または他の有機基、そしてオレフィン性二重結合は非芳香族性二重結合である、

(B-4) (B-2)および(B-3)を含有する混合物、

(B-5) テルペン(B-2)、少なくとも1種の他のオレフィン性化合物(B-3)、または(B-2)および(B-3)の混合物を硫化することにより得られるイオウ含有物質、および

(B-6) 次式で示される有機ジスルフィド:



ここで、各 R は、独立して、ヒドロカルビル基である、

2. 請求の範囲第1項に記載の組成物であって、ここで、

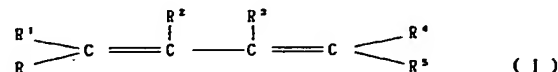
(A) および(B-1)の前記ディールスーアルダー付加物は、少なくとも1種のジエノフィルと、少なくとも1種の脂肪族共役ジエンとの付加物である、

3. 請求の範囲第2項に記載の組成物であって、ここで、

(A) および/または(B-1)中の前記ジエノフィルは、 α , β -エチレン性不飽和脂肪族カルボン酸エステル、 α , β -エチレン性不飽和脂肪族カルボン酸アミド、 α , β -エチレン性不飽和脂肪族ハロゲン化物、またはそれらの混合物を含有する、

4. 請求の範囲第2項に記載の組成物であって、ここで、

(A) および/または(B-1)中の前記脂肪族共役ジエンは、次式に対応する:



ここで、 R から R^5 は、それぞれ独立して、水素、アルキル、ハロ、アルコキシ、アルケニル、アルケニルオキシ、カルボキシ、カルボキシエステル、シアノ、アミノ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、フェニル、および R から R^5 に対応して1個~3個の置換基で置換されたフェニルからなる群から選択される、

5. 請求の範囲第1項に記載の組成物であって、ここで、

特表平1-500912 (2)

(A) 中のディールスーアルダー付加物に対するイオウのモル比は約1.8 ~ 約4.0 である。

6. 請求の範囲第1項に記載の組成物であって、ここで、(B-1) 中のディールスーアルダー付加物に対するイオウのモル比は1.2 以下: 1 である。

7. 請求の範囲第4項に記載の組成物であって、ここで、 R^2 および R^3 は水素、そして R , R^1 , R^4 および R^5 は、それぞれ独立して、水素、クロロまたは低級アルキルである。

8. 請求の範囲第3項に記載の組成物であって、ここで、前記ジエノフィルは、少なくとも1個ではあるが2個を越えない以下の基を含有する点で、さらに特徴づけられる:



ここで、 R_0 は、約40個までの炭素原子を有する飽和脂肪族アルコールの残基である。

9. 請求の範囲第8項に記載の組成物であって、ここで、前記ジエノフィルは、アクリル酸またはメタクリル酸のエステルである。

10. 請求の範囲第4項に記載の組成物であって、ここで、前記ジエンは、ビベリレン、イソプレン、メチルイソプレン、クロロプレン、1,3-ブタジエン、またはそれらの混合物である。

11. 請求の範囲第10項に記載の組成物であって、ここで、

18. 請求の範囲第17項に記載の組成物であって、ここで、前記オレフィン性化合物は、プロピレン、イソブテン、およびそれらのダイマー、トリマー、テトラマーおよび低分子量ポリマーの少なくとも1種である。

19. 請求の範囲第1項に記載の組成物であって、ここで、前記オレフィン性化合物(B-3) は、約8個~約36個の炭素原子を含有する少なくとも1種の脂肪族オレフィンである。

20. 請求の範囲第17項に記載の組成物であって、ここで、前記脂肪族オレフィンは少なくとも1種の α -オレフィンである。

21. 請求の範囲第20項に記載の組成物であって、ここで、前記 α -オレフィンは約8個~約36個の炭素原子を含有する。

22. 請求の範囲第1項に記載の組成物であって、ここで、(B-4) 中における(B-2) の(B-3) に対する当量比は約1:100 ~ 約100:1 である。

23. 請求の範囲第1項に記載の組成物であって、ここで、前記イオウ含有物質(B-5) は、(B-3) または(B-4) あるいは(B-3) と(B-4) との混合物と、イオウ、ハロゲン化イオウ、またはイオウか二酸化イオウおよび硫化水素の混合物との反応により調製される。

24. 請求の範囲第23項に記載の組成物であって、ここで、前記反応はイオウとの反応である。

25. 請求の範囲第1項に記載の組成物であって、ここで、(B-4) 中における(B-2) の(B-3) に対する当量比は、約1:

前記ジエンは1,3-ブタジエンである。

12. 請求の範囲第1項に記載の組成物であって、ここで、前記テルペン化合物(B-2) は、テルペン炭化水素とそれらの酸素含有誘導体との混合物である。

13. 請求の範囲第1項に記載の組成物であって、ここで、前記テルペン化合物(B-2) は、テルペンチン、バインオイル、またはジベンテンである。

14. 請求の範囲第12項に記載の組成物であって、ここで、前記酸素含有誘導体はテルペンアルコールである。

15. 請求の範囲第13項に記載の組成物であって、ここで、前記テルペン化合物はバインオイルである。

16. 請求の範囲第1項に記載の組成物であって、ここで、前記他のオレフィン性化合物(B-3) は以下である:

(i) 少なくとも約3個の炭素原子を含有する、少なくとも1種の脂肪族、アリアル脂肪族または脂環族のオレフィン性炭化水素、

(ii) 少なくとも1種の不飽和脂肪酸または不飽和脂肪酸エステル、

(iii) (i) または(ii) の少なくとも1種の硫化誘導体、または

(iv) それらの混合物。

17. 請求の範囲第16項に記載の組成物であって、ここで、前記オレフィン(B-3) は少なくとも1種の脂肪族オレフィン性化合物である。

20 ~ 約10:1 である。

26. 請求の範囲第1項に記載の組成物であって、ここで、(B) に対する(A) の重量比は、約1:10 ~ 約10:1 である。

27. 請求の範囲第1項に記載の組成物であって、ここで、(B-6) の少なくとも1個の R は1個またはそれ以上の官能基を含有する。

28. 請求の範囲第1項に記載の組成物であって、ここで、(B-6) の2つの R 基は1個またはそれ以上の官能基を含有する。

29. 請求の範囲第1項に記載の組成物であって、ここで、(B-6) の各 R は、独立して、2個~約30個の炭素原子を含有するヒドロカルビル基である。

30. 請求の範囲第1項に記載の組成物であって、ここで、(B-6) の各 R は1個またはそれ以上のカルボニル基またはハロゲン基を含有する。

31. 請求の範囲第30項に記載の組成物であって、ここで、前記カルボニル基はアルデヒド基である。

32. 請求の範囲第1項に記載の組成物であって、ここで、前記第2物質(B) は、(B-1) 、(B-2) 、(B-5) またはそれらの混合物から選択される。

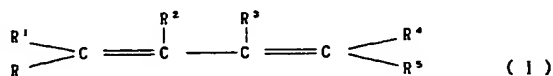
33. 請求の範囲第1項に記載の組成物であって、ここで、前記第2物質(B) は、(B-1) 、(B-5) またはそれらの混合物から選択される。

34. 以下の(A) および(B) の組合せを含有するイオウ含有

特表平1-500912(3)

組成物：

(A) 以下の反応生成物を含む少なくとも1種の第1のイオウ含有物質；この反応生成物は、イオウと、少なくとも1種のディールスーアルダー付加物との、約1.8 : 1～約4 : 1のモル比での生成物である；ここで、該付加物は、 α 、 β -エチレン性不飽和脂肪族カルボン酸アミド、および α 、 β -エチレン性不飽和脂肪族ハロゲン化物：からなる群から選択された少なくとも1種のジエノフィルと、(1)式に対応する少なくとも1種の脂肪族共役ジエンとの、1:1付加物から実質的になる：



ここで、R からR⁵は、それぞれ独立して、水素、アルキル、ハロ、アルコキシ、アルケニル、アルケニルオキシ、カルボキシ、カルボキシエステル、シアノ、アミノ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、フェニル、および R からR⁵に対応して1個～3個の置換基で置換されたフェニルからなる群から選択される；および

(B) 以下の(B-1)、(B-2)、(B-5) および(B-3) を含有する少なくとも1種の第2物質：

(B-1) ディールスーアルダー付加物に対するイオウのモル比が約1:1 を越えないこと以外は、上の(A) で定義されたような反応生成物。

ここで、R₀は、約40個までの炭素原子を有する不飽和脂肪族アルコールの残基である。

37. 請求の範囲第34項に記載の組成物であって、ここで、前記ジエンは、ビベリレン、イソブレン、メチルイソブレン、クロブレン、1,3-ブタジエン、またはそれらの混合物である。

38. 請求の範囲第36項に記載の組成物であって、ここで、前記ジエノフィルは、アクリル酸またはメタクリル酸のエステルである。

39. 請求の範囲第34項に記載の組成物であって、ここで、前記テルペン化合物(B-2) は、テルペン炭化水素およびそれらの酸素含有誘導体の混合物である。

40. 請求の範囲第34項に記載の組成物であって、ここで、前記テルペン化合物(B-2) は、テルペンチン、バインオイル、またはジベンテンである。

41. 請求の範囲第39項に記載の組成物であって、ここで、前記酸素含有誘導体はテルペンアルコールである。

42. 請求の範囲第40項に記載の組成物であって、ここで、前記テルペン化合物はバインオイルである。

43. 請求の範囲第34項に記載の組成物であって、ここで、前記他のオレフィン性化合物(B-3) は以下である：

(i) 少なくとも約3個の炭素原子を含有する少なくとも1種の脂肪族、アリール脂肪族または脂環族のオレフィン性炭化水素。

(B-2) テルペン化合物。

(B-5)、(B-2) 少なくとも1種のテルペン化合物を含む混合物を硫化することを包含する工程により調整される硫化組成物、および

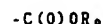
(B-3) 次式で示される少なくとも1種の他のオレフィン性化合物：



ここで、R¹、R²、R³およびR⁴は、独立して、水素、または他の有機基、そしてオレフィン性二重結合は、非芳香族性二重結合であり、(B-3) に対する(B-2) の混合物の当量比は、約1 : 20～約10 : 1であって、そして(B) に対する(A) の重量比は約10 : 1～約1 : 10である。

35. 請求の範囲第34項に記載の組成物であって、ここで、(A) および/または(B-1) 中のR²およびR³は、それぞれ、水素、そしてR、R¹、R⁴およびR⁵は、それぞれ独立して、水素、クロロまたは低級アルキルである。

36. 請求の範囲第34項に記載の組成物であって、ここで、(A) および/または(B-1) 中の前記ジエノフィルは、少なくとも1個ではあるが、2個を越えない次式の基を含有することにより、さらに特徴づけられる：



(ii) 少なくとも1種の不飽和脂肪酸または不飽和脂肪酸エステル。

(iii) (i) または(ii) の少なくとも1種の硫化誘導体、または

(iv) それらの混合物。

44. 請求の範囲第43項に記載の組成物であって、ここで、前記オレフィン(B-3) は少なくとも1種の脂肪族オレフィン性化合物である。

45. 請求の範囲第44項に記載の組成物であって、ここで、前記オレフィン性化合物は、プロピレン、イソブテン、およびそれらのダイマー、トリマー、テトラマーおよび低分子置ポリマーの少なくとも1種である。

46. 請求の範囲第34項に記載の組成物であって、ここで、前記オレフィン性化合物(B-3) は、約8個～約36個の炭素原子を含有する少なくとも1種の脂肪族オレフィンである。

47. 請求の範囲第44項に記載の組成物であって、ここで、前記脂肪族オレフィンは少なくとも1種の α -オレフィンである。

48. 請求の範囲第47項に記載の組成物であって、ここで、前記 α -オレフィンは約8個～約36個の炭素原子を含有する。

49. 請求の範囲第34項に記載の組成物であって、ここで、(B-2) および(B-3) の前記混合物は、この混合物と、イオウ、ハロゲン化イオウ、またはイオウかハロゲン化イオウおよび硫化水素の混合物との反応により硫化される。

特表平1-500912(4)

50. 請求の範囲第49項に記載の組成物であって、ここで、前記混合物はイオウとの反応により硫化される。

51. 以下の(A) および(B) の組合せを含むイオウ含有組成物:

(A) 以下の反応生成物を含む少なくとも1種の第1のイオウ含有物質; この反応生成物は、イオウと、シクロヘキサン酸または酸エステルとの、約1.8 : 1 ~ 約2.2 : 1のモル比での生成物である;

(B) 以下の(B-1) または(B-5) を含む少なくとも1種の第2のイオウ含有物質:

(B-1) シクロヘキサン酸またはエステルに対するイオウの比が約0.8 : 1 ~ 約1.2 : 1であること以外は、(A) と同様のイオウ含有物質、または

(B-5) 以下の混合物を硫化することにより調製される硫化組成物:

(B-2) バインオイル、および

(B-3-A) 約8個~約36個の炭素原子を含有する少なくとも1種の α -エチレン性不飽和脂肪族オレフィン。

52. 実質的に不活性で通常液状の希釈剤、および請求の範囲第1項に記載のイオウ含有組成物の約20~90重量%を含有する、添加濃縮物。

53. 実質的に不活性で通常液状の希釈剤、および請求の範囲第34項に記載のイオウ含有組成物の約20~90重量%を含有する、添加濃縮物。

64. 少なくとも約40%の水、および請求の範囲第1項に記載の少なくとも1種のイオウ含有組成物を含む水系。

65. 少なくとも約40%の水、および請求の範囲第34項に記載の少なくとも1種のイオウ含有組成物を含む水系。

66. 少なくとも約40%の水、および請求の範囲第51項に記載の少なくとも1種のイオウ含有組成物を含む水系。

54. 実質的に不活性で通常液状の希釈剤、および請求の範囲第51項に記載のイオウ含有組成物の約20~90重量%を含有する、添加濃縮物。

55. 潤滑粘性のある少なくとも1種のオイルの主要量、および請求の範囲第1項に記載のイオウ含有組成物の少量を含有する、潤滑剤または機能流体組成物。

56. 潤滑粘性のあるオイルの主要量、および請求の範囲第34項に記載のイオウ含有組成物の少量を含有する、潤滑剤または機能流体組成物。

57. 潤滑油の主要量、および請求の範囲第51項に記載のイオウ含有組成物の少量を含有する、潤滑剤または機能流体組成物。

58. 約0.08重量%を越えないリンを含有する、請求の範囲第55項に記載の組成物。

59. 約0.08重量%を越えないリンを含有する、請求の範囲第56項に記載の組成物。

60. 約0.08重量%を越えないリンを含有する、請求の範囲第57項に記載の組成物。

61. 請求の範囲第55項に記載の組成物であって、ここで、前記組成物は潤滑油またはグリースである。

62. 請求の範囲第56項に記載の組成物であって、ここで、前記組成物は潤滑油またはグリースである。

63. 請求の範囲第57項に記載の組成物であって、ここで、前記組成物は潤滑油またはグリースである。

明 細 書

発明の名称

硫化組成物および潤滑剤

発明の技術分野

本発明は、潤滑剤や機能流体中にて、添加剤として用いるのに特に適当な、新規なイオウ含有組成物に関する。より特定すると、本発明のイオウ含有組成物は、低リン含有の潤滑剤中で有用である。

発明の背景

オレフィンおよびオレフィン含有化合物の硫化により調製される種々の組成物は、これら生成物を含有する潤滑剤として、当該技術分野で公知である。種々の条件下にて、オレフィン(例えば、イソブテン、ジイソブテン、およびトリイソブテン)とイオウとの反応により調製される、典型的な硫化組成物は、例えば、Chemical Reviews, 65, 237 (1965) で記述されている。他の引例は、主としてメルカプタンを形成するべく、このようなオレフィンと硫化水素との反応を記述している。副生成物として、スルフィド、ジスルフィドおよび高分子量ポリスルフィドも形成される。引例は、J. Am. Chem. Soc., 60, 2452(1938), および米国特許第3,419,614号に挙げられている。この特許は、種々の塩基性物質の存在下にて、高温で、オレフィンと、硫化水素およびイオウとの反応を行うことにより、メルカプタンの収量を増やす工程を記述している。

特表平1-500912(5)

ディールスーアルダー付加物が、イオウ含有組成物（これは、特に、種々の潤滑油中にて、極圧添加剤および耐摩耗添加剤として有用である）を形成するべく、硫化され得ることも、公知である。米国特許第3,632,566号およびReissue 27,331は、このような硫化されたディールスーアルダー付加物、および該付加物を含有する潤滑剤を記述している。これら特許では、ディールスーアルダー付加物に対するイオウの比は、約0.5 : 1.0 ~ 10.0 : 1.0 のモル比であるとして、記述されている。この特許は、この化合物に、できるだけ多くの安定イオウを混合することが、通常、望ましいこと、従って、イオウの過剰モル量が、通常、使用されること、を示している。開示の潤滑組成物は、潤滑組成物の特性を改良するべく、通常用いられる他の添加剤を含有し得る。この添加剤には、例えば、分散剤、洗浄剤、極圧剤、および付加的な酸化防止剤および腐食防止剤などがある。

米国特許第4,582,618号は、低リン含量でイオウ含有の潤滑油（これは、約0.1重量%を越えないリンを含有する）を記述している。これら油は、少なくとも1種のイオウ含有物質を含有する。このイオウ含有物質は、イオウとディールスーアルダー付加物との、1.7以下：1のモル比の反応生成物である。このような油は、CRC L-38試験にパスしている。この油は、特に付加物に対するイオウの比が1以下：1のとき、良好なニトリルシール相溶性を示す。

米国特許第4,191,659号は、イオウおよび硫化水素と、オ

レフィン化合物（これは、3個~30個の炭素原子を含有する）との触媒反応により、硫化オレフィン性化合物を調製する方法を記述している。このような化合物は、潤滑組成物中で有用であることが報告されている。特に、これらは、工業上のギア潤滑剤として用いるために、調製される。米国特許第4,119,549号には、イオウおよび硫化水素を用いてオレフィンを硫化し、続いて、該硫化混合物から低沸点物質を除去するための、類似方法が記述されている。

関連のある他の硫化組成物もまた、潤滑剤の添加剤として有用な組成物として、提案されている。米国特許第2,012,446号は、パインオイル(pine oil)を硫化する方法を記述している。このパインオイルは、潤滑剤製造のための添加剤として、有用であることが報告されている。米国特許第3,953,347号は、硫化組成物の事柄を記述している。この組成物は、イオウと、以下の混合物との反応により、調製される：この混合物は、多価アルコールの少なくとも1種の脂肪酸エステル、少なくとも1種の脂肪酸、および少なくとも1種の脂肪族α-オレフィンの混合物である。これら後者の組成物は、潤滑剤中の極圧添加剤として、硫化されたマッコウ鯨油の代用物に、適当である。米国特許第4,584,113号は、少なくとも1種のテルペン（例えば、パインオイル）と、少なくとも1種の他のオレフィン化合物との混合物を硫化することにより、調製される硫化組成物を記述している。これら硫化組成物は、潤滑剤中にて、特に、工業上の潤滑剤およびギア潤滑剤中に

て、有用である。

有機リン化合物、および金属有機リン化合物は、潤滑油中にて、極圧剤および耐摩耗剤として、広く用いられている。これら化合物の例には、以下が包含される：リン硫化炭化水素（例えば、硫化リンと、テルペンチンとの反応生成物）；リンエステル（これには、亜リン酸ジ炭化水素およびトリ炭化水素が包含される）；およびホスホロジチオ酸金属（例えば、ジアルキルホスホロジチオ酸亜鉛）。有機リン化合物の使用、特に、ジアルキルホスホロジチオ酸金属の使用に関連した毒物学的な問題のために、リンを低レベルで含有する潤滑組成物（これは、受容可能な酸化防止特性、および耐摩耗特性を有するものとして、特徴づけられる）を開発する必要がある。リンを低レベルで含有する潤滑剤は、また、リンが、触媒の転換剤（これは、ガソリンエンジンからの放射を制御するべく用いられる）に害を与える傾向のために、望ましい。

発明の要旨

以下の組合せを含有する、イオウ含有組成物が記述されている：

(A) 少なくとも1種の第1のイオウ含有物質：これは、イオウ源と、少なくとも1種のディールスーアルダー付加物との、少なくとも1.7 : 1のモル比での反応生成物を含有する。

(B) 以下の(B-1)、(B-2)、(B-3)、(B-4)、(B-5)または(B-6)を含有する、少なくとも1種の第2物質：

(B-1) イオウ源と、ディールスーアルダー付加物との、

1.7以下：1のモル比の反応生成物、

(B-2) テルペン化合物、

(B-3) 次式で示される、少なくとも1種の他のオレフィン性化合物：



ここで、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、独立して、水素または他の有機基、そしてオレフィン性二重結合は、非芳香族性二重結合である。

(B-4) (B-2)および(B-3)を含有する混合物

(B-5) 硫化テルペン、硫化オレフィン性化合物、テルペンと他のオレフィンとの硫化混合物、または硫化テルペンと硫化オレフィンとの混合物を含有するイオウ含有物質、または、

(B-6) 次式で示される有機ジスルフィド：



ここで、各Rは、独立して、ヒドロカルビル基である。このようなイオウ含有組成物は、潤滑油やグリース（これらもまた、記述されている）のような潤滑組成物中にて、添加剤として有用である。本発明のイオウ含有組成物を含む潤滑組成物は、改良された耐酸化特性および/または極圧特性を

特表平1-500912(6)

示す。このようなオイルは、CRC 1-38試験をパスする。この組成物もまた、炭化水素ベースおよび水ベースの機能流体に対し、添加剤として有用である。

より好ましい実施態様の詳細

本発明のイオウ含有組成物は、成分(A) および成分(B) として同定された、少なくとも2種の物質の組合せを含有する。

(A) : 第1のイオウ含有物質

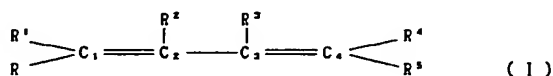
成分(A) は、イオウ源と、少なくとも1種のディールスーアルダー付加物との、少なくとも1.7 : 1のモル比での、反応生成物を含むイオウ含有物質である。一般に、ディールスーアルダー付加物に対するイオウ源のモル比は、約1.8 ~ 約4.0の範囲である。ある実施態様では、付加物に対するイオウのモル比は、約1.8 : 1 ~ 2.2 : 1である。

硫化されたディールスーアルダー付加物は、米国特許第3,632,566号およびReissue 27,331号のような従来技術にて、記述されている。これら特許では、ディールスーアルダー付加物に対するイオウのモル比は、約0.5 : 1 ~ 約10 : 1.0のモル比であるとして、記述されている。しかしながら、本発明では、第1の成分(A) は、モル比が少なくとも1.7 : 1である硫化付加物である。

このディールスーアルダー付加物は、ジエン合成またはディールスーアルダー反応により調製される化合物の、公知で技術的に認められたクラスである。このクラスの化合物に関連した従来技術の要約は、A.S. Onischenkoによるロシアの

生成物(A) および(B) は、通常、ディールスーアルダー付加物として示されている。それは、本発明で利用される硫化ディールスーアルダー付加物の調製に関し、出発物質として用いられるこれら付加物である。

このような1,3-ジエンの代表例には、次式の脂肪族共役ジオレフィンまたはジエンが包含される：

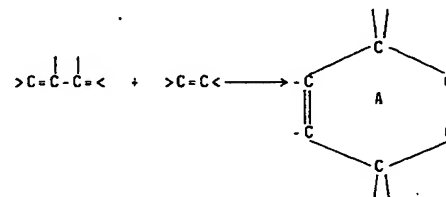


ここで、RからR⁵は、それぞれ独立して、ハロゲン、アルキル、ハロ、アルコキシ、アルケニル、アルケニルオキシ、カルボキシ、シアノ、アミノ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、フェニル、およびRからR⁵に対応して1個~3個の置換基を有するフェニル置換基からなる群から選択される。但し、隣接する炭素上の1組のRは、ジエン中の追加の二重結合を形成しない。好ましくは、3個を越えないR変数は、水素以外のものであり、少なくとも1個は水素である。通常、ジエンの全ての炭素含量は、20を越えない。本発明のあるより好ましい局面では、R²およびR³がともに水素の場合に、付加物が用いられ、残りのR変数の少なくとも1個もまた、水素である。好ましくは、これらR変数の炭素含量は、水素を除いて、7またはそれ以下である。この最も好ましいクラスでは、R、R¹、R⁴およびR⁵が水素、クロロまたは低級アルキ

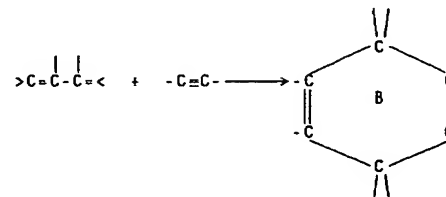
モノグラフ、*Dienovyi Sintez*, Izdatel'stvo Akademii, Nauk SSSR, 1963で、見いだされる。(これは、A.S. Onischenko, ジエン合成(N.Y., Daniel Davey およびCo. Inc., 1964)として、L. Mandelにより、英語に翻訳された)。このモノグラフ、およびここで引用された引例の内容は、本発明の明細書に関して、ここに示されている。

基本的に、ジエン合成(ディールスーアルダー反応)は、少なくとも1種の共役ジエン、>C=C-C=C< と、少なくとも1種のエチレン性またはアセチレン性不飽和化合物、>C=C<、または-C≡C-との反応を包含する。これら後者の化合物は、ジエノフィル(dienophiles)として、公知である。この反応は、以下のように表され得る：

反応1:



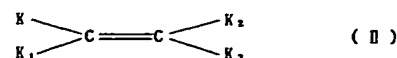
反応2:



ルの場合のジエンは、特に有用である。R変数の特定例には、以下の基が包含される：メチル、エチル、フェニル、HOOC-、N=C-、CH₃O-、CH₃COO-、CH₃CH₂O-、CH₃C(O)-、HC(O)-、Cl、Br、第3級ブチル、CF₃、トリルなど。ビベリレン、イソブレン、メチルイソブレン、クロロブレンおよび1,3-ブタジエンは、ディールスーアルダー付加物を調製する際に用いる、より好ましいジエンにはいる。

これら線状の1,3-共役ジエンに加えて、環状ジエンもまた、ディールスーアルダー付加物を形成する際に、反応物として有用である。これら環状ジエンの例には、シクロペンタジエン、フルベン、1,3-シクロヘキサジエン、1,3-シクロヘプタジエン、1,3,5-シクロヘプタトリエン、シクロオクタテトラセン、および1,3,5-シクロノナトリエンがある。これら化合物の種々の置換された誘導体は、ジエン合成にかかわる。

上のジエンと反応して、反応物として用いられる付加物を形成するのに適当なジエノフィルは、次式で表され得る：



ここで、K変数は、上の式IでのR変数と同様である。但し、1組のKは、追加の炭素-炭素結合、すなわち、K-C≡C-K₂を形成し得るが、しかし、必ずしもそうでなくてもよい。

特表平1-500912 (7)

ジエノフィルのより好ましいクラスは、少なくとも1個のK変数が、以下の電子受容基のクラスから選択されるようなクラスである：この電子受容基には、例えば、ホルミル、シアノ、ニトロ、カルボキシ、カルボヒドロカルビルオキシ、ヒドロカルビルカルボニル、ヒドロカルビルスルホニル、カルバミル、アシルカルバミル、N-アシル-N-ヒドロカルビルカルバミル、N-ヒドロカルビルカルバミル、およびN、N-ジヒドロカルビルカルバミルがある。電子受容基でないK変数は、水素、ヒドロカルビル基、または置換ヒドロカルビル基である。ふつうは、このヒドロカルビル基および置換ヒドロカルビル基は、それぞれ、10個を超える炭素原子を含有しない。

N-ヒドロカルビル置換基として存在するヒドロカルビル基は、好ましくは1個〜30個の炭素原子、特に1個〜10個の炭素原子を有するアルキル基である。このクラスのジエノフィルの代表例は、以下である：ニトロアルケン（例えば、1-ニトロベンゼン-1、1-ニトロペンテン-1、3-メチル-1-ニトロブテン-1、1-ニトロヘプテン-1、1-ニトロオクテン-1、4-エトキシ-1-ニトロブテン-1）； α 、 β -エチレン性不飽和脂肪族カルボン酸エステル（例えば、アルキルアクリレートおよび α -メチルアルキルアクリレート（すなわち、アルキルメタクリレート）、例えば、ブチルアクリレートおよびブチルメタクリレート、デシルアクリレートおよびデシルメタクリレート、ジ-（n-ブチル）-マレエート、ジ-（t-ブチルマレエート））；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、

β -ニトロスチレン、メチルビニルスルホン、アクロレイン、アクリル酸； α 、 β -エチレン性不飽和脂肪族カルボン酸アミド（例えば、アクリルアミド、N、N-ジブチルアクリルアミド、メタクリルアミド、N-ドデシルメタクリルアミド、N-フェニルクロトンアミド）；クロトンアルデヒド、クロトン酸、 β 、 β -ジメチルジビニルケトン、メチルビニルケトン、N-ビニルピロリドン、アルケニルハライド、およびその類似物。

ジエノフィルのあるより好ましいクラスには、少なくとも1個ではあるが2個を超えないK変数が-C(O)O-R₀（ここで、R₀は、約40個までの炭素原子を有する飽和脂肪族アルコールの残基である）であるジエノフィル；例えば、少なくとも1個のKがカルボヒドロカルビルオキシ（例えば、カルボエトキシ、カルボブトキシなど）であるジエノフィルがある。-R₀が誘導される脂肪族アルコールは、1価または多価アルコールとされ得る。このアルコールには、例えば、アルキレングリコール、アルカノール、アミノアルカノール、アルコキシ置換アルカノール、エタノール、エトキシエタノール、プロパノール、 β -ジエチルアミノエタノール、ドデシルアルコール、ジエチレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラブチレングリコール、ヘキサノール、オクタノール、イソオクチルアルコール、およびその類似物がある。この特に好ましいクラスのジエノフィルでは、2個を超えないK変数が-C(O)-O-R₀であり、そして残りのK変数は、水

素、または低級アルキル（例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピルなど）である。

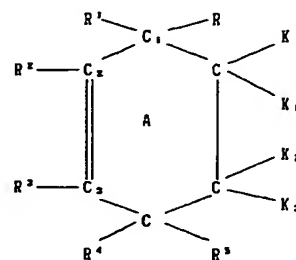
上で論じたタイプのジエノフィルの特定例には、少なくとも1個のK変数が以下の1つであるジエノフィルである：水素、メチル、エチル、フェニル、HOOC-、HC(O)-、CH₂=CH-、HC=C-、CH₃C(O)O-、ClCH₂-、HOCH₂-、 α -ビリジル、-NO₂、Cl、Br、プロピル、イソブチルなど。

エチレン性不飽和ジエノフィルに加えて、多くの有用なアセチレン性不飽和ジエノフィルがある：これには、例えば、プロピオールアルデヒド、メチルエチニルケトン、プロピルエチニルケトン、プロベニルエチニルケトン、プロピオン酸、プロピオン酸ニトリル、プロピオン酸エチル、テトロン酸（tetrolic acid）、プロバギルアルデヒド、アセチレンジカルボン酸、アセチレンジカルボン酸のジメチルエステル、ジベンゾイルアセチレン、およびその類似物がある。

環状ジエノフィルには、シクロペンテンジオン、クマリン、3-シアノクマリン、マレイン酸ジメチル無水物、3、6-エンドメチレン-シクロヘキセンジカルボン酸などが包含される。線状のジカルボン酸から誘導される、不飽和ジカルボン酸無水物（例えば、無水マレイン酸、無水マレイン酸メチル、クロロ無水マレイン酸）を除いて、環状ジエノフィルのこのクラスは、それらの限定された用途および他の経済的要件のために、市販の有用性の点で制限されている。

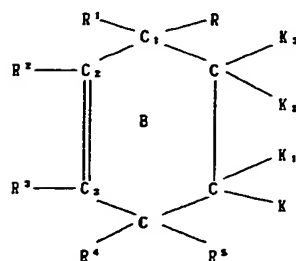
これらジエンとジエノフィルとの反応生成物は、以下の一、

図式に対応する：



および

(III)

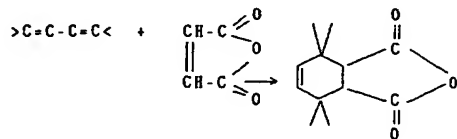


ここで、RからR₅、およびKからK₄は、この前で定義したものと同一である。反応に関与するジエノフィル部分が、エチレン性よりもむしろアセチレン性なら、K変数の2個、

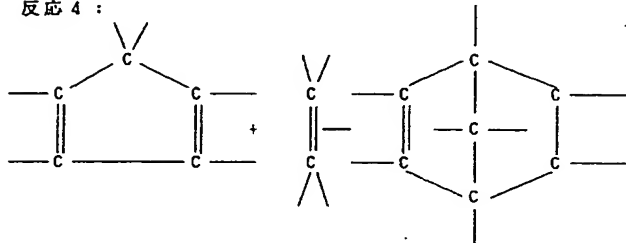
特表平1-500912(8)

各炭素原子からの1つは、互いに炭素-炭素二重結合を形成する。ジエンおよび/またはジエノフィルが、それ自体、環状の場合、この付加物は、明らかに、以下で例示のように、二環式、三環式、縮合環式などである：

反応3：



反応4：



通常、この付加物には、ジエンとジエノフィルとの等モル量の反応物が包含される。しかしながら、このジエノフィルが1個を越えるエチレン性結合を有するなら、追加のジエン

の結果、105-115℃の温度にわたって、785部の所望生成物が集められる。

実施例2

イソブレン136部、アクリロニトリル106部、およびヒドロキノ3.5部（重合禁止剤）を、ロックングオートクレープ中で混合し、その後、130～140℃の範囲内の温度で16時間加熱することにより、イソブレンとアクリロニトリルとの付加物を調製する。このオートクレープを排気し、内容物をデカントし、それにより、淡黄色の液体240部が生成する。この液体から、90℃の温度、および10ミリメートル水銀の圧力で、揮発成分を除去する。それにより、残留物として、所望の液状生成物が得られる。

実施例3

実施例2の生成物を用いて、イソブレン136部、アクリル酸メチル172部、およびヒドロキノ3.4部を、イソブレン-アクリル酸メチル付加物に転化する。

実施例4

マレイン酸ジブチル915部、液化されたブタジエン216部、およびヒドロキノ3.4部を、実施例2の方法に従って、ロックングオートクレープ中で反応させることにより、ブタジエンとマレイン酸イソブチルとの付加物（810部）を調製する。

実施例5

ブタジエン378部、N-ビニルピロリドン778部、およびヒ

は、これが反応混合物中に存在する場合、反応することが可能である。

この付加物、およびこの付加物を調製する工程は、さらに、以下の実施例により例示される。これらの実施例、およびこの明細書の他の部分だけでなく、添付の請求の範囲において、ほかに指示がなければ、全ての部およびパーセントは、重量基準である。

実施例1

トルエン400部、および塩化アルミニウム66.7部を含有する混合物を、攪拌機、窒素導入チューブ、および固形状二酸化炭素で冷却された還流冷却器を備えた2リットルフラスコに充填する。アクリル酸ブチル640部（5モル）、およびトルエン240.8部を含有する第2の混合物を、 $AlCl_3$ スラリーに加える。この間、0.25時間にわたって、温度を37-58℃の範囲内に維持する。その後、2.75時間にわたり、このスラリーに、ブタジエン313部（5.8モル）を加える。この間、外部の冷却手段によって、反応塊の温度を50～61℃に維持する。この反応塊に、約0.33時間で窒素を吹き込み、次いで、4リットルの分液ロートに移し、濃塩酸150部の水1100部溶液で洗浄する。その後、この生成物を、さらに2回の水洗浄にかける。この洗浄は、各洗浄について、1000部の水を用いる。洗浄した反応生成物を、連続的に蒸留して、未反応のアクリル酸ブチルおよびトルエンを除去する。この第1の蒸留段階の残留物を、さらに、9～10ミリ水銀の圧力で蒸留する。そ

ドロキノ3.5部の反応混合物を、あらかじめ-35℃に冷却したロックングオートクレープに加える。このオートクレープを、次いで、約15時間で、130～140℃の温度まで加熱する。反応塊を排気し、デカントし、そして揮発成分を除去した後、所望の付加物の75部が得られる。

実施例6

ブタジエンとアクリル酸メチルとの付加物139部（1モル）を、デシルアルコール158部（1モル）でエステル交換する。この反応物を反応フラスコに加え、ナトリウムメトキシド3部を加える。その後、この反応混合物を、190～200℃の温度で、7時間加熱する。この反応塊を、10%の水酸化ナトリウム溶液で洗浄し、次いで、ナフサ250部を加える。このナフサ溶液を水で洗浄する。洗浄が完了した時点で、トルエン150部を加え、この反応塊から、150℃にて、28部の水銀圧下で、揮発成分を除去する。暗褐色の液状生成物（225部）が回収される。この生成物を減圧下で分別すると、生成物（これは、0.45～0.6部の水銀圧にて、130-133℃の範囲で沸騰する）178部が回収される。

実施例7

反応混合物に、ブタジエン270部（5モル）だけを包含させたこと以外は、実施例1の一般方法を繰り返す。

（以下余白）

特表平1-500912 (9)

イオウ含有物質(A)は、イオウ源(好ましくは、イオウ)、およびこの上で論じたタイプの少なくとも1種のディールス-アルダー付加物の混合物を、約110℃から、ちょうどこのディールス-アルダー付加物の分解温度以下までの範囲の温度にて、加熱することにより、容易に調製される。約110℃～約200℃の範囲内の温度が、通常、用いられる。この反応により、生成物の混合物が得られる。そのいくつかは、同定されている。公知構造の化合物では、このイオウは、不飽和反応物の核の二重結合にて、置換された不飽和シクロ脂肪族反応物と、反応に供される。

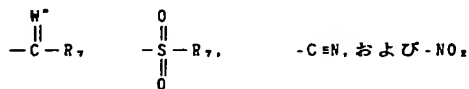
この反応は、適当な不活性有機溶媒(例えば、鉱油、7個～18個の炭素原子を有するアルカンなど)の存在下にて、行われ得る。しかし、溶媒は、一般に、必要ではない。反応が完了した後、この反応塊は、濾過されるか、および/または他の従来の蒸留方法にかけられ得る。種々のイオウ含有生成物を分離する必要はない。それらが、公知構造および未知構造の化合物を含有する反応混合物の形状で、使用され得るからである。

硫化水素は望ましくない不純物なので、生成物から H_2S を除去しやすい標準方法を使用するのが、有利である。蒸気、アルコール、空気、または窒素ガスを吹き込むことは、この吹き込みを行なうかまたは行わずに、減圧下で加熱することと同様に、 H_2S の除去の助けとなる。

このタイプのディールス-アルダー付加物が、式Ⅲ(A)ま

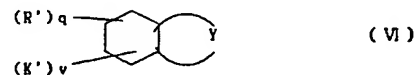
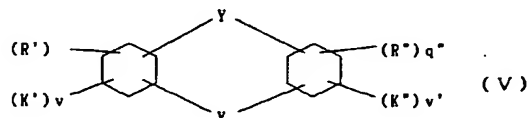
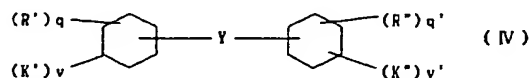
で、少なくとも1個のK変数は、上で論じたタイプの電子受容基である。ディールス-アルダー付加物を製造するための中間体、およびこの付加物自体において、種々の“K”変数および“R”変数に関連して、この前で論じた置換基のより好ましいクラスは、明らかに、この中間体から調製される最終生成物に適用される。

式Ⅳ-Ⅵの範囲内の硫化ディールス-アルダー付加物の、特に好ましいクラスは、K変数の少なくとも1個が、以下からなるクラスの電子受容基であるものである：



ここで、 H^+ は、酸素または2個のイオウ、そして R_1 は、ハロゲン、ハロ、1個～30個の炭素原子を有するアルキル、1個～30個の炭素原子を有するアルケニル、ヒドロキシ、1個～30個の炭素原子を有するアルコキシ、1個～30個の炭素原子を有するアルケノキシ、アミノ、アルキルアミノ、およびジアルキルアミノである。ここで、このアルキル基は、1個～30個の炭素原子、好ましくは、1個～10個の炭素原子を含有する。好ましくは、 H^+ は酸素である。 R_2 がハロのとき、クロロがより好ましい。 R_2 が水素または低級アルキルであり、そして1個のK変数が、31個までの炭素原子を有するカルボア

または(B)により変えられるとき、公知構造のイオウ含有生成物は、以下の一般式に対応する：



ここで、 R' および R'' は、上のRから R^3 と同様であり、 K' および K'' は、上のKから K_3 と同様である。 Y は、2個のイオウ基である。変数 q および q'' は、0、または1～6の正の数全体である。これに対して、 v および v'' は、0、または1～4の正の数全体である。各化合物における R' 、 R'' 、 K' 、および K'' は、水素または飽和脂肪族炭化水素基以外のものである。一般に、各環にて、5個を越えないR変数およびK変数は、水素以外のものである。好ましくは、各化合物に

ルコキシである化合物が、特に有用である。残りのK基は、水素、低級アルキル、または他の電子受容基である。この後者の基のうちでは、カルボアルコキシ基が、カルボ-n-ブトキシ生成物であるものが、潤滑添加剤として優れた結果を示す。

反応混合物中に、硫化触媒として有用な物質を混合することが、時には有利となる。これら物質は、酸性、塩基性または中性とされ得る。有用な中性物質または酸性物質には、酸性化粘土(例えば、“Super Filtrol”)、p-トルエンスルホン酸、ジアルキルホスホロジチオン酸、リンスルフィド(例えば、五硫化リン)、および亜リン酸塩(例えば、亜リン酸トリアルキル(例えば、亜リン酸トリフェニル))が包含される。

塩基性物質は、無機酸化物および塩(例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、および硫化ナトリウム)とされ得る。しかしながら、最も望ましい塩基性触媒は、窒素塩基(これには、アンモニアおよびアミンが包含される)である。このアミンには、第1級、第2級および第3級のヒドロカルビルアミン(ここで、このヒドロカルビル基は、アルキル、アリール、アラルキル、アルカリール、またはその類似物であり、約1～20個の炭素原子を含有する)が包含される。適当なアミンには、アニリン、ベンジルアミン、ジベンジルアミン、ドデシルアミン、ナフチルアミン、タロアミン、N-エチルジプロピルアミン、N-フェニルベンジルアミン、N,N-ジ

エチルブチルアミン、*n*-トルイジンおよび2,3-キシリジンが包含される。複素環アミン（例えば、ピロリジン、*N*-メチルピロリジン、ピペリジン、ピリジンおよびキノリン）もまた、有用である。

より好ましい塩基性触媒には、アンモニア、および第1級、第2級、または第3級アルキルアミン（これは、アルキル基中に約1個～8個の炭素原子を有する）が包含される。このタイプの代表的なアミンは、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジ-*n*-オクチルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、トリ-*sec*-ヘキシルアミン、およびトリ-*n*-オクチルアミンがある。これらアミンの混合物は、アンモニアおよびアミンの混合物と同様に、用いられ得る。

触媒が用いられるとき、その量は、一般に、付加物の約0.05～2.0重量％である。

以下の実施例は、本発明で有用なイオウ含有物質(A)の調製を例示している。

実施例AA

イオウ華640部(20モル)を反応フラスコに充填する。これを170℃にて約0.3時間加熱する。その後、実施例3のイソブレン-メタクリレート付加物600部(4モル)を、溶融イオウに、一滴ずつ加える。この間、温度を174～198℃に維持する。室温まで冷却するとすぐに、反応塊を濾過する。この濾液は、所望生成物である。

時間維持する。この間、窒素を吹き込み続ける。この混合物を、次いで、室温まで冷却し、そして濾過する。この濾液は、所望のイオウ含有生成物の反応混合物842部からなる。

実施例AE

ブタジエンおよびアクリル酸メチルの付加物700部(5.04モル)、およびイオウ華323部(10.08モル)の反応混合物を、付加物ベースで3重量％のヒドロキノンの存在下にて、調製する。この反応物を、還流条件下で加熱する。この間、反応塊に窒素を吹き込む。最初の1時間で、温度は110℃に達し、次の1時間で、温度は140℃に達する。その後、この混合物を、約150～160℃にて、6時間維持し、室温まで冷却し、そして2回濾過する。この濾液は、所望のイオウ含有生成物の930部からなる。

実施例AF

ブタジエン-アクリル酸メチル付加物550部(4モル)、およびイオウ華256部(8モル)の混合物を調製し、150～160℃の範囲の温度にて、約8.5時間にわたり、還流条件下にて加熱する。この間、反応塊に窒素を泡立たせる。室温まで冷却するとすぐに、この生成物を濾過する。それにより、濾液として、所望生成物810gが得られる。

実施例AG

反応容器にイオウ華224部(7.0モル)を加える。これを、120℃まで加熱し、イオウを溶融状態に転化する。その後、イソブレンとアクリル酸デシルとの付加物280部を、分割し

実施例AB

実施例3のイソブレン-メタクリレート付加物の750部(5モル)を、反応容器に充填する。この付加物を、還流条件下にて、約105℃まで加熱する。この加熱された付加物に対し、イオウ華320部(10モル)を、5部分に分けて、0.75時間かけて加える。この間、反応塊の温度を105～112℃に維持する。この反応混合物を、約150-155℃で6時間加熱する。この間、約0.25～0.5 SCFRの割合で、反応塊に窒素を泡立たせる。この反応塊を、次いで、冷却し、室温で濾過すると、1005部の所望生成物が得られる。

実施例AC

アクリル酸ブチルおよびイソブレンのディールス-アルダー付加物1175部(6モル)、およびイオウ華384部(12モル)を含有する反応生成物を、108-110℃にて、0.5時間、次いで、6時間で155～165℃まで加熱する。この間、この反応混合物に、0.25～0.5 SCFHで窒素ガスを泡立たせる。この加熱期間の最終時点で、この反応混合物を冷却し、室温で濾過する。この生成物を、室温で1日放置し、再濾過する。この濾液は、1278部の重量があり、所望生成物である。

実施例AD

イオウ華7.96モル、およびイソブレン-メタクリル酸メチル付加物3.98モルの反応混合物を調製し、110℃にて、1時間加熱する。この間、反応塊に窒素を吹き込む。この混合物の温度を、次いで、150～155℃まで上げ、この温度で約6

て加える。この間、反応塊の温度を200℃まで上げる。この反応塊を、約11.5時間にわたって、約200～244℃の温度に維持する。この反応混合物を冷却すると、所望生成物366部が得られる。

この発明のイオウ含有生成物が、硫化ナトリウムの水溶液（これは、約5重量％～約75重量％の Na_2S を含有する）で処理されるなら、この処理された生成物は、新たに研磨された銅を黒くする傾向が少ないことが、ある場合に、見いだされている。

処理には、この硫化された反応生成物と硫化ナトリウム溶液とを、以下の時間にわたって、ともに混合することが包含される：この時間は、未反応のイオウが取り除かれるのに充分な時間、ふつうは、未反応イオウ、硫化ナトリウム溶液の量と濃度に依存して、数分間から数時間である。温度は重要ではないが、通常、約20℃～約100℃の範囲とされる。処理後、得られる水層は、従来方法（すなわち、デカンテーションなど）により、有機層から分離される。他のアルカリ金属スルフィド、 M_2S （ここで、Mはアルカリ金属、そしてXは1、2または3である）は、未反応イオウを除去するべく、用いられ得る。しかし、Xが1より大きいものは、ほとんど効果はない。硫化ナトリウム溶液は、経済性や効率の理由から、より好ましい。この方法は、米国特許第3,498,915号に、より詳細に記述されている。

この反応生成物を、固体の不溶性酸性物質（例えば、酸性

特表平1-500912 (11)

化された粘土または酸性樹脂)で処理すること、その後、この硫化された反応塊を濾過することが、その色特性および溶解特性に関して、生成物を改良することまた、測定されている。このような処理には、約25~150℃の温度にて、約0.1重量%~約10重量%の固体状の酸性物質とこの反応混合物とを混合すること、続いて、この生成物を濾過すること、が含まれる。

先に述べたように、上の反応で生成したイオウ含有生成物を分離し、単離する必要はない。この反応生成物は、構造が確認された化合物を含有するが、構造未知の化合物も含有する混合物である。反応混合物の成分を分離することは、経済的に不可能であり、その必要もないので、それらは、イオウ含有物質の混合物として、組成物中で使用される。

(B) : 第2物質

本発明のイオウ含有組成物は、上で記述の成分(A)に加えて、少なくとも1種の第2物質を含有する。この物質は、成分(B-1)から成分(B-6)の以下の化合物のいずれか1種またはそれ以上とされ得る。本発明のイオウ含有組成物中に含有される成分(B)の量は、広範囲に変えられ得る。しかし、本発明の組成物中にて、成分(B)に対する成分(A)の重量比は、一般に、約1:10~約10:1である。

(B-1) : 硫化された付加物

成分(B-1)は、イオウ源とディールスーアルダー付加物との、1.7以下:1のモル比の反応生成物である。成分(B-1)

を調製するべく用いられる。イオウ源およびディールスーアルダー付加物は、成分(A)の調製に関して、上で記述のイオウ源およびディールスーアルダー付加物と、同一または相異なる。しかしながら、成分(B-1)にて、ディールスーアルダー付加物に対するイオウ源のモル比は、1.7以下:1であることが、必須である。他の実施態様では、(B-1)でのディールスーアルダー付加物に対するイオウのモル比は、1.2以下:1であり、そして1:1より低くてもよい。他の実施態様では、付加物に対するイオウのモル比は、約0.8:1~約1.2:1である。

成分(B-1)の硫化されたディールスーアルダー付加物は、反応混合物がイオウ源をより少量で含有すること以外は、成分(A)の硫化付加物と同じ方法で、調製され得る。成分(A)にて、付加物に対するイオウの比は、少なくとも1.7:1であるものの、成分(B-1)での付加物に対するイオウの比は、1.7以下:1である。以下の実施例は、イオウ含有物質(成分(B-1))(これは、1.7を越えない割合のイオウ:付加物のモル比を含有する)の調製を例示している。

(以下余白)

実施例B-1-A

実施例3のイソブレン-メタクリレート付加物(これは、110~120℃の温度に加熱された)255部(1.65モル)に対し、45分間にわたって、イオウ華53部(1.65モル)を加える。加熱は、130~160℃の範囲の温度にて、4.5時間にわたって続ける。室温まで冷却後、この反応混合物を、中程度に焼結されたガラス製ロートにより、濾過する。この濾液は、所望のイオウ含有生成物301部からなる。

実施例B-1-B

アクリル酸ブチルおよびイソブレンのディールスーアルダー付加物1175部(6モル)、およびイオウ華192部(6モル)を含有する反応混合物を、108~110℃にて0.5時間、次いで、155~165℃まで6時間かけて、加熱する。この間、0.25~0.5標準立方フィート/時間の割合で、反応混合物に窒素ガスを泡立たせる。加熱期間の完了時点で、反応混合物を冷却させ、室温で濾過する。その後、この反応混合物を24時間放置し、そして再濾過する。この濾液は所望生成物である。

実施例B-1-C

イオウ(4.5モル)、およびイソブレン-メタクリル酸メチル付加物(4.5モル)を、室温で混合し、110℃で1時間加熱する。この間、0.25~0.5標準立方フィート/時間の割合で、反応塊に窒素を吹き込む。続いて、この反応混合物を、6時間で、150~155℃の温度まで上げる。この間、窒素の吹き込みを続ける。加熱後、この反応塊を数時間放置する。

この間、室温まで冷却し、その後、濾過する。この濾液は、所望のイオウ含有生成物842部からなる。

実施例B-1-D

攪拌器、還流器、冷却器、および窒素導入ラインを備えた1リットルフラスコに、ブタジエン-アクリル酸イソデシル付加物256部(1モル)、およびイオウ華51g(1.6モル)を充填し、次いで、ある温度に12時間加熱し、21時間放置し、そして室温で濾過して、濾液として所望生成物を生成する。

実施例B-1-E

実施例7のように調製したアクリル酸ブチル-ブタジエン付加物1703部(9.4モル)、イオウ280部(8.8モル)、および亜リン酸トリフェニル17部の混合物を、反応容器で調製し、2時間にわたって、約185℃の温度まで徐々に加熱する。この間、窒素を吹き込み、そして掃き出す。反応は、160~170℃付近で発熱的であり、そしてこの混合物を、約185℃で3時間維持する。この混合物を、2時間にわたって90℃まで冷却し、濾過助剤を用いて濾過する。この濾液は、14.0%のイオウを含有する所望生成物である。

実施例B-1-F

亜リン酸トリフェニルを反応混合物から省いたこと以外は、実施例B-1-Eの方法を繰り返す。

実施例B-1-G

硫化触媒として、亜リン酸トリフェニルに代えて、トリアミルアミン2.0部を用いたこと以外は、実施例B-1-Eの方法

特表平1-500912 (12)

を繰り返す。

実施例B-1-H

実施例7のように調製したアクリル酸ブチルブタジエン付加物547部、および亜リン酸トリフェニル5.5部の混合物を、反応容器中で調製し、攪拌しながら、約50℃の温度まで加熱する。これに対して、30分間にわたって、イオウ94部を加える。この混合物を、イオウを掃き出しながら、3時間で150℃まで加熱する。この混合物を、次いで、およそ1時間で、約185℃まで加熱する。この反応は発熱的であり、冷却水ジャケットを用いて、約5時間にわたり、約185℃の温度に維持する。この時点で、反応容器の内容物を85℃まで冷却し、鉱油33部を加える。この混合物を、この温度にて濾過する。この濾液は、所望生成物（ここで、付加物に対するイオウの比は、0.98/1である）である。

実施例B-1-I

亜リン酸トリフェニルを反応混合物中に包含させないこと以外は、実施例B-1-Hの一般方法を繰り返す。

実施例B-1-J

実施例7のように調製したアクリル酸ブチルブタジエン付加物500部（2.7モル）、およびイオウ109部（3.43モル）の混合物を調製し、180℃まで加熱し、そして約180～190℃の温度にて、約6.5時間維持する。この混合物を、窒素ガスを掃き出して硫化水素臭を除きつつ、冷却する。この反応混合物を濾過する。この濾液は、15.8%のイオウを含有する所

望生成物である。亜リン酸トリフェニル9部の混合物を調製し、攪拌し窒素を掃き出しながら、約1時間にわたって、142℃の温度まで加熱する。この加熱を続け、温度を、2時間にわたって、185～186℃の温度まで上げる。この混合物を、185～187℃の温度にて、3.2時間維持する。この反応混合物を96℃まで冷却させた後、この混合物を濾過助剤を用いて濾過する。この濾液は、12.0%のイオウを含有する所望生成物である。

実施例B-1-K

混合物が、イオウ259部（8.09モル）を含有すること以外は、実施例B-1-Hの一般方法を繰り返す。この方法で得られる生成物は、21.7%のイオウを含有する。

このイオウ含有物質(B-1)が、硫化ナトリウムの水溶液（これは、約5重量%～約75重量%の Na_2S を含有する）で処理するなら、この処理された生成物は、新たに研磨された銅を黒くする傾向が少ないことが、ある場合に、見いだされている。成分(B-1)物質に対する処理は、成分(A)物質に対する上記処理と同様である。

(B-2) : テルペン化合物

第2物質、本発明の組成物中で有用な成分(B)は、少なくとも1種のテルペン化合物とされ得る。本発明の組成物中に包含されるテルペン化合物の量は、広範囲にわたって変えられ得る。一般に、この組成物に包含されるテルペン化合物の量は、成分(B-2)に対する成分(A)の重量比が約1:10～10:1となるのに十分な量である。

望生成物である。

実施例B-1-L

実施例7のように調製したアクリル酸ブチルブタジエン付加物728部（4.0モル）、イオウ218部（6.8モル）、および亜リン酸トリフェニル7部の混合物を調製し、攪拌しながら、1.3時間にわたって、約181℃の温度まで加熱する。この混合物を、窒素バージ下にて、181～187℃の温度で、3時間維持する。この物質を、1.4時間にわたって、約85℃まで冷却させた後、この混合物を、濾過助剤を用いて、濾過する。この濾液は、23.1%のイオウを含有する所望生成物である。

実施例B-1-M

実施例7のように調製したアクリル酸ブチルブタジエン付加物910部（5モル）、イオウ208部（6.5モル）、および亜リン酸トリフェニル9部の混合物を調製し、攪拌し窒素を掃き出しながら、1.3時間にわたって、約140℃の温度まで加熱する。この加熱を続け、温度を、1.5時間にわたって、187℃の温度まで上げる。この物質を、183～187℃の温度にて、3.2時間維持する。この混合物を89℃まで冷却後、この混合物を濾過助剤を用いて濾過する。この濾液は、18.2%のイオウを含有する所望生成物である。

実施例B-1-N

実施例7のように調製したアクリル酸ブチルブタジエン付加物910部（5モル）、イオウ128部（4モル）、および

用語“テルペン化合物”は、この明細書および請求の範囲で用いられるように、異性体のテルペン炭化水素（これは、経験式 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ を有する）を包含するつもりである。これは、例えば、テルペンチン、パインオイルおよびジペンテン、および種々の合成および天然に生じる酸素含有誘導体中に含まれる。これら種々の化合物の混合物は、特に、天然の生成物（例えば、パインオイルおよびテルペンチン）が用いられるとき、一般に、用いられ得る。パインオイル（これは、例えば、過熱蒸気を用いて、廃物の松の木を分解蒸留することにより、得られる）は、以下のテルペン誘導体の混合物を含有する： α -テルピネオール、 β -テルピネオール、 α -フェンコール (fenchol)、カンファー、ボルネオール/イソボルネオール、フェンコン (fenchone)、エストルゴール (estragole)、ジヒドロ- α -テルピネオール、アネオール、および他のモノテルペン炭化水素。得られるパインオイルにて、種々の成分の特定の比や量は、特定の原料および精製の程度に依存する。パインオイルを誘導する生成物の群は、ヘルクレス社 (Hercules Incorporated) から市販されている。

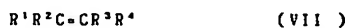
一般に、テルペンアルコールとして公知で、ヘルクレス社から入手可能なパインオイル生成物は、本発明の硫化生成物を調製する際に、有用であることが見いだされている。このような生成物の例には、 α -Terpineol（これは、約95～97%の α -テルピネオールを含有する）、高純度の第3級テルペンアルコール混合物（これは、典型的には、96.3%の第3級

特表平1-500912(13)

アルコールを含有する) ; Terpeneol 318 Prime (これは、テルペン水和物の脱水によって得られ、約60-65重量%の α -テルピネオールおよび15~20%の β -テルピネオールを含有する)、および18~20%の他の第3級テルペンアルコールが包含される。有用なバインオイル生成物の他の混合物および等級もまた、Yarmor 302, Herco バインオイル, Yarmor 302 W, Yarmor F および Yarmor 60 の名称で、ヘルクレス社から入手可能である。

(B-3) : 他のオレフィン性化合物

成分(B-3)は、少なくとも1種の他のオレフィン性化合物とされ得る。このオレフィン性化合物は、少なくとも1種のオレフィン性二重結合(これは、非芳香族性の二重結合として定義されている)を含有する。すなわち、この二重結合は、2つの脂肪族炭素原子を接続している。その最も広い意味では、成分(B-3)として用いられるオレフィンは、次式で定義され得る:



ここで、各 R^1 , R^2 , R^3 および R^4 は、水素または有機基である。一般に、上の式のうち、水素でない R 値は、以下のような基により、満たされ得る: $-R^5$, $-C(R^5)_2$, $-COOR^5$, $-CON(R^5)_2$, $-COON(R^5)_2$, $-COOH$, $-CN$, $-C \begin{smallmatrix} NR^5 \\ | \\ R^5 \end{smallmatrix}$; ここで、各 R^5 は、独立して、水素、アルキル、アルケニル、アリール、アルキ

アミジン、アミノ、スルホニル、スルフィニル、スルホネート、ニトロ、リン酸塩、亜リン酸塩、アルカリ金属メルカプト、およびその類似物。

このオレフィン性化合物は、ふつうは、水素原子でない各 R 基が、独立して、アルキルまたはアルケニル、または(まれに)対応する置換基であるような基である。モノオレフィン性化合物およびジオレフィン性化合物(特に、前者)は、より好ましく、特に、末端モノオレフィン性炭化水素が好ましい: すなわち、これらの化合物は、 R^3 および R^4 が水素であり、そして R^1 および R^2 がアルキル(すなわち、このオレフィンは脂肪族である)である。少なくとも約3個の炭素原子、特に、約3個~約36個の炭素原子を有するオレフィン性化合物が望ましい。約8個~約24個の炭素原子を含有するオレフィンは、特に有用である。

このオレフィン性化合物は、また、アリール脂肪族化合物(特に、ここで、このアリール基は、フェニル基または置換フェニル基である)であってもよい。特定例には、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、4-エチルビニルベンゼンなどが包含される。

プロピレン、イソブテンおよびそれらのダイマー、トリマー、テトラマーおよびオリゴマー、およびそれらの混合物は、特に好ましいオレフィン性化合物である。有用なオレフィンの特定例には、イソブテン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、ジイソブテン、シクロヘキセン、トリイソブテン、市

販の高分子量脂肪族 α -オレフィン(特に、 C_{12} ~ C_{30} の範囲のもの、例えば、1-ヘキサデセンおよび1-オクタデセン)、および市販のそれらの混合物(例えば、 C_{15} ~ C_{20} α -オレフィン、 C_{15} ~ C_{18} α -オレフィン、 C_{22} ~ C_{28} α -オレフィンなど)が包含される。

例えば、イソブテンのようなオレフィンの重合体もまた、それらやそれらの硫化誘導体が、他の成分と和合可能である限り、そしてこの硫化生成物が所望の特性を失わない限り、有用である。約1000または1500までの数平均分子量を有するポリイソブテンは、有用なポリオレフィンの例である。

一般に、このオレフィン成分(B-3)は、少なくとも1種の脂肪族、アリール脂肪族、または脂環族オレフィン性化合物(これは、少なくとも約3個の炭素原子を含有する)である。約3個~約36個の炭素原子、より好ましくは約8個~約24個の炭素原子を含有するようなオレフィン性化合物は、特に有用である。このようなオレフィンの混合物が、(B-3)成分としてふつうに用いられる。これら混合物が市販されているからである。

成分(B-3)もまた、不飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸エステル、それらの混合物、または上で記述のオレフィンとそれらとの混合物とされ得る。用語“脂肪酸”は、ここで用いられるように、天然に生じる植物性または動物性の脂肪またはオイルの加水分解により得られる酸を示す。これら脂肪酸は、ふつうは、16個~20個の炭素原子を含有し、飽和および不飽和の

ルアリール、置換アルキルまたは置換アルケニルである。但し、2つの R^5 基のいずれも、アルキレンまたは置換アルキレンであり、それにより、約12個までの炭素原子を有する環が形成される;

Mは、金属カチオンの1当量である(好ましくは、第I族または第II族、例えば、ナトリウム、カリウム、バリウム、カルシウム);

Xはハロゲン(例えば、塩素、臭素またはヨウ素)であり、そして、

Yは、酸または2価のイオンである。 R^1 , R^2 , R^3 および R^4 のいずれの2つもまた、一緒になって、アルキレン基または置換アルキレン基を形成する; すなわち、このオレフィン性化合物は脂環族とされ得る。

上で記述の置換部分における置換基の性質は、通常、本発明の重要な局面ではない。このような置換基のいずれも、潤滑環境と適合しているか適合可能であるかぎり、そして考慮される反応条件下で妨害しないかぎり、有用である。それゆえ、使用される反応条件下にて、有害な分解にそれほど安定でない置換化合物は、考慮されない。しかしながら、ある置換基(例えば、ケトまたはアルデヒド)は、望ましくは、硫化を受け得る。適当な置換基の選択は、当該技術分野の範囲内であり、通常の試験で確立され得る。このような置換基の典型例には、以下のような上で挙げた部分のいずれも包含される: 例えば、ヒドロキシ、カルボキシ、カルボアルコキシ、

販の高分子量脂肪族 α -オレフィン(特に、 C_{12} ~ C_{30} の範囲のもの、例えば、1-ヘキサデセンおよび1-オクタデセン)、および市販のそれらの混合物(例えば、 C_{15} ~ C_{20} α -オレフィン、 C_{15} ~ C_{18} α -オレフィン、 C_{22} ~ C_{28} α -オレフィンなど)が包含される。

例えば、イソブテンのようなオレフィンの重合体もまた、それらやそれらの硫化誘導体が、他の成分と和合可能である限り、そしてこの硫化生成物が所望の特性を失わない限り、有用である。約1000または1500までの数平均分子量を有するポリイソブテンは、有用なポリオレフィンの例である。

一般に、このオレフィン成分(B-3)は、少なくとも1種の脂肪族、アリール脂肪族、または脂環族オレフィン性化合物(これは、少なくとも約3個の炭素原子を含有する)である。約3個~約36個の炭素原子、より好ましくは約8個~約24個の炭素原子を含有するようなオレフィン性化合物は、特に有用である。このようなオレフィンの混合物が、(B-3)成分としてふつうに用いられる。これら混合物が市販されているからである。

成分(B-3)もまた、不飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸エステル、それらの混合物、または上で記述のオレフィンとそれらとの混合物とされ得る。用語“脂肪酸”は、ここで用いられるように、天然に生じる植物性または動物性の脂肪またはオイルの加水分解により得られる酸を示す。これら脂肪酸は、ふつうは、16個~20個の炭素原子を含有し、飽和および不飽和の

特表平 1-500912 (14)

脂肪酸混合物である。この不飽和脂肪酸（これは、一般に、天然に生じる植物性または動物性の脂肪およびオイル中に含有される）は、1個またはそれ以上の二重結合を含有し得る。このような酸には、パルミトイル酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、およびエルカ酸が包含される。

成分(B-3)として有用な不飽和脂肪酸には、酸（例えば、天然に生じる動物性オイルおよび植物性オイル（例えば、ラード油、トール油、ビーナッツ油、大豆油、綿実油、ひまわり油、または麦芽油）から得られる酸）の混合物が含有され得る。トール油は、ロジン酸、主要量のアビエチン酸、および不飽和脂肪酸、主要量のオレイン酸およびリノール酸の混合物である。トール油は、木材パルプを製造するための硫酸塩化工程の副生成物である。

この発明で有用な、とりわけ好ましい不飽和脂肪酸エステルは、脂肪油（すなわち、グリセロールと、上で記述の脂肪酸との、天然に生じるエステル、および類似構造の合成エステル）である。不飽和性を含有する、天然に生じる脂肪およびオイルの例には、動物性脂肪（例えば、牛脚油、ラード油、貯油脂、ビーフタロなど）が包含される。成分(B-3)として有用な、天然に生じる植物性油の例には、綿実油、とうもろこし油、けし油、サフラワー油、ごま油、大豆油、ひまわり油、および麦芽油が包含される。

本発明において、成分(B-3)として有用な脂肪酸エステルは、また、上で記述のタイプの脂肪酸オレフィン酸（例えば、

オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、およびベヘン酸）から、アルコールおよびポリオールとの反応により、調製され得る。上で同定された酸との反応に供され得る脂肪酸アルコールの例には、1価アルコール（例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、ブタノールなど）；および多価アルコール（これには、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセロールなどが包含される）がある。

(以下余白)

(B-4) : テルペン化合物および他のオレフィン性化合物の混合物

本発明のイオウ含有組成物の第2物質（成分(B)）は、少なくとも1種のテルペン化合物(B-2)と、上で記述のような少なくとも1種の他のオレフィン性化合物(B-3)との混合物を含有し得る。(B-3)に対する(B-2)の重量比は、約1:100~100:1で変えられる。

(B-5) : 硫化されたテルペン化合物および他のオレフィン性化合物

第2物質の成分(B)は、(B-5)イオウ含有物質（これは、テルペン(B-2)、または少なくとも1種の他のオレフィン性化合物(B-3)を硫化することにより、得られる）を含有し得る。このテルペン化合物およびオレフィン性化合物（これは、成分(B-2)および成分(B-3)に関連して、上で同定された物質のいずれかとされ得る）は、イオウ、ハロゲン化イオウ、またはイオウや酸化イオウと硫化水素との混合物（これは、以下でより完全に記述されている）で硫化され得る。また、種々のテルペン化合物の硫化は、従来技術で記述されている。例えば、パインオイルの硫化は、米国特許第2,012,446号で記述され、この特許の開示内容は、ここに示されている。

このイオウ含有物質(B-5)は、テルペンおよび他のオレフィン性化合物の混合物を硫化することにより、得られる物質を含有し得る。このイオウ含有物質(B-5)もまた、硫化テルペンおよび硫化オレフィン性化合物の混合物を含有し得る。

この混合物は、1種またはそれ以上の硫化テルペンと、1種またはそれ以上の硫化オレフィンとを混合することにより；少なくとも1種のテルペンと、少なくとも1種の硫化オレフィンとを混合し、その後、この混合物を硫化することにより；硫化テルペンと、他のオレフィン性化合物とを混合し、その後、この混合物を硫化することにより；または少なくとも1種のテルペン、および少なくとも1種の他のオレフィン性化合物の混合物を調製し、その後、この混合物を硫化することにより、調製され得る。従って、以下の議論では、テルペン化合物および他のオレフィン性化合物の硫化に対し、参照事項が出されるものの、この議論は、同様に、上で記述の混合物のいずれかの硫化（ここで、全てのテルペン化合物またはオレフィン性化合物が、あらかじめ硫化されているわけではない）に適用可能である。

硫化されるべく、混合物中に含有されるテルペン化合物(B-2)およびオレフィン性化合物(B-3)の量は、広範囲で変えられる。しかし、本発明の硫化組成物が、潤滑添加剤として用いることが意図されるとき、他のオレフィン性化合物の十分な量が、混合物中に含有され、所望の油溶性を有する硫化組成物の得られるべきことが、必須である。硫化されたパインオイルのような硫化テルペンは、所望の油溶性の特徴を示さないことが、認められている。硫化されるべき混合物は、十分な他のオレフィン性化合物を含有し、その結果、所望の油溶性を有する硫化組成物が形成されるのは、必須である。一

特表平1-500912 (15)

般に、成分(B-3)に対する成分(B-2)の当量比は、約1:20～約10:1であり、より一般的には、約1:10～約5:1の範囲である。より好ましくは、成分(B-3)に対する成分(B-2)の当量比は、約1:10～約2:1である。

他のオレフィン性化合物、成分(B-3)は、以下の(i)、(ii)、(iii)および(iv)とされ得る；(i)少なくとも3個の炭素原子を含有する、少なくとも1種の脂肪族、アリール脂肪族または脂環族のオレフィン性炭化水素、(ii)少なくとも1種の不飽和脂肪族または不飽和脂肪酸エステル、(iii)(i)または(ii)の少なくとも1種の硫化誘導体、および(iv)それらの混合物。この混合物が用いられるとき、種々のオレフィン性化合物の当量比は、広範囲に変えられ得る。特定の当量比は、利用可能な原材料だけでなく、硫化組成物中で望まれる特性に依存する。

硫化促進剤として有用な物質を、反応混合物中に混合することも、しばしば有利となる。これら混合物は、酸性、塩基性または中性とされ得る。有用な中性物質および酸性物質には、酸性化された粘土（例えば、“Super Filtrol”，p-トルエンスルホン酸、リン含有試薬がある。このリン含有試薬には、例えば、リン酸（例えば、ジアルキルホスホロジチオ酸）、リン酸エステル（例えば、リン酸トリフェニル）、リンスルフィド（例えば、五酸化リン）および表面活性剤（例えば、レシチン））が包含される。

より好ましい促進剤は、塩基性物質である。これらは、無

機酸化物および塩（例えば、水酸化ナトリウム、酸化カルシウム、および硫化ナトリウム）とされ得る。しかしながら、最も望ましい塩基性促進剤は、アンモニアやアミンを含めた窒素塩基である。

用いられる促進剤物質の量は、一般に、テルペンおよびオレフィン性化合物を合わせた重量の約0.0005～2.0%である。より好ましいアンモニア触媒およびアミン触媒の場合、この合わせた重量1モルあたり、約0.0005～0.5モルがより好ましく、約0.001～0.1モルが特に望ましい。

水もまた、促進剤としてか、またはこの上で示した1種またはそれ以上の促進剤の希釈剤としてのいずれかとして、この反応混合物中に存在する。存在するときの水の量は、ふつうは、このオレフィン性化合物の約1～25重量%である。しかしながら、水の存在は必須ではなく、あるタイプの反応装置が用いられるとき、実質的に無水条件下で反応を行うことが、有利となる。

この上で記述の反応混合物に促進剤が混合されるとき、一般に、反応は低温で行われ得ること、そして生成物は、一般に、淡く着色していることが、観察される。

テルペンを硫化するのに用いられる硫化試薬には、例えば、イオウ、ハロゲン化イオウ（例えば、一塩化イオウまたは二塩化イオウ）、硫化水素とイオウまたは二硫化イオウとの混合物、およびその類似物がある。多くの場合、イオウ、またはイオウと硫化水素との混合物がより好ましい。しかしなが

ら、他の硫化試薬（適当であれば）を、それらと置き換えてもよいことは、理解されるだろう。全ての硫化試薬の市販原料は、通常、本発明のために用いられる。通常、これら市販生成物に関連した不純物は、不利な結果がでなければ、存在していてもよい。

硫化反応がイオウだけを用いて行われるとき、この反応は、約50～250℃の温度、ふつうは約150～約210℃の温度にて、試薬とイオウとを単に加熱することにより、行われる。テルペンおよび他のオレフィンの配合物と、イオウとの重量比は、約5:1と約15:1との間であり、一般に約5:1と約10:1との間である。この硫化反応は、充分に攪拌し、かつ一般に不活性雰囲気下（例えば窒素）にて、行われる。この成分や試薬が、この反応温度でかなり揮発性であれば、反応容器はシールされ、圧力が維持され得る。他の成分の混合物に対し、イオウを分割して加えることが、しばしば有利となる。

イオウと硫化水素との混合物が、本発明の工程で利用されるとき、テルペンおよび他のオレフィンの1モルあたりのイオウや硫化水素の量は、ふつうは、それぞれ、約0.3～約3グラム原子、および約0.1～約1.5モルとされる。より好ましい範囲は、それぞれ、約0.5～約2.0グラム原子、および約0.4～約1.25モルである。最も望ましい範囲は、それぞれ、約0.8～約1.8グラム原子、および約0.4～約0.8モルである。バッチ操作では、この成分は、これら範囲を得るレベルで、導入される。半連続操作では、これらはある比で混合さ

れ得る。しかし、マスバランスに基づいて、これらは、この比の範囲内の量で消費されるように存在する。それゆえ、例えば、反応容器にまずイオウだけが充填されるなら、このテルペンおよび/またはオレフィン性化合物および硫化水素は、所望の割合が得られるような速度で、増分的に加えられる。

イオウおよび硫化水素の混合物が硫化反応で利用されるとき、硫化反応の温度範囲は、一般に、約50～約350℃である。より好ましい範囲は、約100℃～約200℃であり、約120℃～約180℃が特に適当である。この反応は、多くの場合、大気圧以上の圧力（これは、ふつうは、自然発生的な圧力（すなわち、反応の過程で自然に生じる圧力）とされ得、実際そうである。しかし、これは、外部から適用された圧力であってもよい）の下で行われる。反応中に生じる正確な圧力は、系の設計や操作、反応温度、および反応物や生成物の蒸気圧のような因子に依存する。この圧力は、反応過程で変えられ得る。

この反応混合物は、ほぼ完全に、上で記述の成分や試薬からなるのが、一般により好ましいものの、この反応はまた、不活性溶媒（例えば、アルコール、エーテル、エステル、脂肪族炭化水素、ハロゲン化された芳香族炭化水素など）の存在下で行われてもよい。この不活性溶媒は、用いられる温度範囲内で、液体である。この反応温度が、比較的に高温（例えば、約200℃）のとき、生成物からある程度イオウが発生する。このようなイオウの発生は、約150-170℃のようなよ

特表平1-500912 (16)

り低い反応温度が用いられるとき、避けられる。

成分(B-2)および成分(B-3)の硫化は、連続した段階で、または全てが1段階で同時に、行われ得る。成分(B-2)および成分(B-3)の硫化の順序は、本発明に対し重要ではない。従って、成分(B-2)および成分(B-3)の混合物が調製され得、次いで、硫化され得る。他の実施態様では、このテルペン成分(B-2)は、本発明の工程に従って、硫化される。その後、この混合物に、他のオレフィン性化合物が加えられ、この混合物が、このオレフィンを硫化させるべく、高温に加熱される。他の実施態様では、このオレフィン性化合物(B-3)は、まず硫化され、次いで、テルペン化合物(B-2)が加えられ、追加のイオウとともに、または追加のイオウなしで、硫化される。また、他の実施態様では、テルペン化合物(B-2)が硫化され、この硫化テルペン化合物に対し、別に調製された硫化オレフィン性化合物が加えられる。この混合物は、追加のイオウを加えて、または追加のイオウなしで、加熱され、この混合物がさらに硫化される。

この硫化反応を完結させるのに必要な時間は、試薬、それらの割合、反応温度、促進剤の存在または不存在、および試薬の純度に依存して、変えられる。硫化剤として、イオウおよび二硫化イオウの混合物が用いられ、そしてこの反応が、密閉容器にて高温で行われるとき、反応過程は、この反応容器の圧力を記録することにより、うまく追跡され得る。この反応は、一般に、圧力レベルが一定値で安定すると、完結

り、温度は摂氏である。

実施例B-5-A

反応容器に、市販のバインオイル(Sargent Welch)の372部(2当量)を充填する。このバインオイルを、加熱し攪拌する。窒素を吹き込みつつ、イオウ(128部)をゆっくりと加える。この間、反応温度を約35℃に維持する。イオウの添加が完了した後、反応混合物に窒素を泡立たせる。この間、約145℃にて、還流状態まで加熱する。約8時間の全反応時間の後、この混合物を、濾過助剤で濾過する。この濾液は、23.35%のイオウ(理論値25.6)を含有する所望の硫化生成物である。

実施例B-5-B

反応混合物が、バインオイル186部(1当量)、およびイオウ32部(1.0当量)を含有すること以外は、実施例B-5-Aの方法を繰り返す。この方法で得られる生成物は、15.6%のイオウ含量(理論値14.68)を有する。

実施例B-5-C

反応容器に、バインオイル372部(2当量)、およびイオウ96部(3当量)を加える。イオウの全てを加えたとき、この混合物を、窒素を吹き込みつつ、150℃まで加熱する。この混合物を、この温度にて、約10時間維持する。この反応混合物を、濾過助剤で濾過する。この濾液は、イオウ含量17.25%(理論値20.5)を有する所望生成物である。

実施例B-5-D

したと考えられ得る。上で記述の方法によって、硫化混合物を調製することに続いて、実質的に全ての低沸点物質を、以下のように除去するのが、一般的により好ましい：この方法は、典型的には、反応容器を排気すること、または大気圧での蒸留、真空蒸留またはストリップング、または適当な温度および圧力でこの混合物に不活性ガス(例えば、窒素ガス)を通すこと、がある。この反応混合物中に存在する全ての固体は、大抵の場合、この液状生成物を単に注ぐことにより、うまく除去され得る。固体をさらに除去することが望ましいなら、濾過や遠心分離のような従来方法が用いられ得る。

ある場合には、ここで記述の方法に従って得られる硫化生成物を処理して、活性イオウを減少させることが望ましい。用語“活性イオウ”には、銅やその類似物質の汚染を起こし得る形状のイオウが包含される。イオウの活性を決定するために、標準的な試験が利用可能である。イオウの活性を減ずる処理のための選択的な方法として、金属不活性化剤が用いられ得る。潤滑剤は、この発明の硫化組成物を含有する。ある場合(例えば、金属加工の潤滑剤中)には、高レベルの活性イオウが望まれ得る。このような状態では、活性イオウを減じないことが、より好ましい。

以下の実施例は、硫化されたテルペン化合物の調製、硫化オレフィン性化合物および硫化混合物(これは、本発明において、成分(B-5)として有用である)を例示している。他に指示がなければ、全ての部およびパーセントは重量基準であ

バインオイル(372部、2当量)を反応容器に加え、攪拌しつつ加熱する。この攪拌したバインオイルに、イオウ(190部、6当量)をゆっくりと加える。添加が完了した後、反応混合物(これは、約145℃の温度まで加熱した)に窒素を吹き込む。トリエタノールアミン(5.62部)を加え、イオウが明らかに溶解するまで、還流しつつ、この混合物の加熱を続ける。この混合物を濾過する。この濾液は、25.4%のイオウ(理論値33.80)を含有する所望生成物である。

実施例B-5-E

イオウ(526部、16.4モル)を、ジャケット付高圧反応器に充填する。この反応器は、攪拌機および内部冷却コイルを備えている。気体状反応物を導入する前に、反応器を冷却するべく、冷却されたブラインをコイルに循環させる。反応器をシールし、約2 torrまで排気し、そして冷却した後、イソブテン920部(16.4モル)、および硫化水素279部(8.2モル)を、この反応器に充填する。この反応器を、外部のジャケットにて、蒸気を用いて、約1.5時間かけて約182℃(360°F)の温度まで加熱する。加熱の間に、約168℃(335°F)の温度にて、1350psig.の最大圧力に達する。ピークの反応温度に達する前に、圧力は低下し始め、気体状反応物が消費されるにつれて、一定で低下し続ける。182℃の反応温度で約10時間後、圧力は、310~340psig.となり、圧力の変化割合は、1時間あたり、約5~10psig.である。未反応の硫化水素およびイソブテンを、回収系に排気する。反応器の圧力

特表平1-500912 (17)

を大気圧まで減少させた後、硫化混合物を液体として回収する。

この混合物に、約100℃(212°F)にて窒素を吹き込み、低沸点物質(これには、未反応イソブテン、メルカプタンおよびモノスルフィドが包含される)を除去する。窒素吹き込み後の残留物を、5%のSuper Filtrolで攪拌し、ケイソ土濾過助剤を用いて、濾過する。この濾液は、42.5%のイオウを含有する所望生成物である。

実施例B-5-F

イソブテンをC₁₄~C₁₈のα-オレフィンに代え、オレフィン:イオウ:H₂Sの比を1:1.5:0.5とし、そして反応温度を約171℃としたこと以外は、実施例B-5-Eの方法を繰り返す。この実施例で得られる生成物は、20.6%のイオウを含有する。

実施例B-5-G

イソブテンをポリイソブテン(これは、蒸気浸透圧法で決定されたように、約1000の数平均分子量を有する)に代えたこと以外は、実施例B-5-Eの方法を繰り返す。ポリイソブテン:イオウ:H₂Sの比は、1:0.5:0.5であり、反応温度は171℃である。この方法で得られる硫化生成物は、約2.6%のイオウを含有する。

実施例B-5-H

市販のC₁₄~C₁₈のα-オレフィン60部、およびラード油100部の混合物を、窒素下にて160℃まで加熱し、そしてイオウ

物27部を除去する。この反応混合物を、約100℃まで冷却し、

実施例B-5-k

バインオイル93部(0.5当量)、およびイオウ48部(1.5当量)の混合物を、反応容器(これは、冷却器、温度計および攪拌機を備えている)に充填する。この混合物を、窒素を吹き込みつつ、約140℃まで加熱し、この温度にて、約28時間維持する。冷却後、添加漏斗により、C₁₆α-オレフィン(ガルフオイル化学社から、一般商標Gulfene 16で市販されている)を加える。添加が完了した後、添加漏斗を窒素チューブに置き換える。この反応混合物を、窒素を吹き込みつつ、170℃まで加熱し、この温度にて、約5時間維持する。この混合物を冷却し、濾過助剤で濾過する。この濾液は、19.01%(理論値19.04%)のイオウ含量を有する所望生成物である。

実施例B-5-L

Yarnor 60バインオイルの372部(2当量)(これは、ヘルクレス社から市販されており、約62.7%のテルペンアルコールを含有する)、およびイオウ192部(6当量)の混合物を、反応容器(これは、冷却器、温度計および攪拌機を備えている)中にて、調製する。この混合物を、攪拌しながら加熱し、約140℃の温度まで窒素を吹き込み、この温度にて、約8時間維持する。市販のC₁₄α-オレフィン(444部、2当量)を加え、この混合物の温度を170℃まで上げ、この温度にて、約8時間維持する。この間、水3部および軽い最終

12部を加える。この混合物を165~200℃で加熱し、追加のイオウ6.5部を加える。加熱を4時間続ける。加熱後、この混合物を100℃まで冷却し、濾過する。この濾液は、9.0%のイオウを含有する所望生成物である。

実施例B-5-I

蒸留されたC₁₄α-オレフィンの111部(0.5モル)、およびバインオイル93部(0.5モル)の混合物を調製し、反応容器内にて、攪拌しつつ加熱する。イオウ(64部、2モル)をゆっくりと加える。反応温度を約170℃まで上げる。この反応混合物を、窒素を吹き込みながら、160℃の温度まで維持する。バインオイルの軽い部分が還流されるのが観察される。次いで、この反応混合物を冷却し、濾過助剤で濾過する。この濾液は、25.16%のイオウ(理論値23.9%)を含有する所望生成物である。

実施例B-5-J

バインオイル186部(1当量)、ノネン126部(1当量)、およびイオウ192部(6当量)の混合物を調製し、約135℃にて2時間にわたり、加熱し還流する。一晚冷却後、トリエチルアミン10.1部(0.1当量)、および2,5-ビス(tert-オクチルジチオ)トリアジアゾール4.3部を、促進剤として加える。この混合物を、反応混合物が透明になるまで、窒素を吹き込みながら、135~140℃に加熱する。この混合物を、還流状態で、さらに6時間加熱し、濾過助剤で濾過する。この濾液は、33.49%のイオウ(理論値37.1%)を含有する所

望生成物である。

実施例B-5-M

この実施例で用いるバインオイルを、Yarnor Fバインオイル(これは、ヘルクレス社から入手可能であり、全体で約75%のテルペンアルコールを含有する)とすること以外は、実施例B-5-Lの方法を繰り返す。この方法で得られる生成物は、18.4%のイオウ含量(理論値19.07%)を有する。

実施例B-5-N

蒸気蒸留されたバインオイル744部(4当量)、およびイオウ(8 mesh)384部(12当量)の混合物を調製し、約140~145℃の温度に加熱し、この温度にて、約8時間維持する。次いで、反応フラスコに水トラップを付ける。その結果、水および軽い最終物が除去される。市販のC₁₆~C₁₈α-オレフィン(888部、4当量)を、約45分間かけて、一滴ずつ加える。この間、反応温度を、約180℃にて約5時間維持する。この反応混合物を冷却し、濾過する。この濾液は、17.61%のイオウ(理論値20.0%)を含有する所望生成物である。

実施例B-5-O

実施例B-5-Aの生成物100部、および実施例B-5-Eの生成物の約125部の混合物を調製し、10時間かけて約200~225℃の温度まで加熱したところ、濾過により所望生成物が得られる。

実施例B-5-P

混合物を約200～225℃の温度に加熱する前に、この混合物に、イオウ32部を加えること以外は、実施例B-5-0の方法を繰り返す。

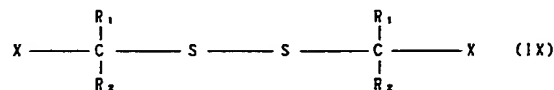
(以下余白)

(B-6) : 有機ジスルフィド

本発明のイオウ含有組成物中で用いられる第2物質は、次式の有機ジスルフィドとされ得る：



ここで、各Rは、独立して、ヒドロカルビル基である。一般に、R基の少なくとも1個、および一般に両方は、1個またはそれ以上の官能基を含有する。それゆえ、ある実施態様では、有機ジスルフィド成分(B-6)は、次式により特徴づけられる：



ここで、R₁およびR₂は、それぞれ、水素、または同一または相異なり、ヒドロカルビル基、そして各Xは、官能基(例えば、-CHO、-COOH、-CH₂OH、-ハロゲン、-COORである。ここで、Rは低級アルキル基などである)である。ある実施態様では、このX基は、アルデヒド基(CHO)である。上の式VIIIにより表されるような種々の有機ジスルフィドは、米国特許第3,296,137号および第3,817,928号に記述されている。このような有機ジスルフィドの調製もまた、該特許に記述されている。これら開示の内容は、ここに示されている。

要約すれば、この有機ジスルフィド(ここで、2つのX基

はCHOである)は、ハロゲン化イオウ(例えば、一塩化イオウ(S₂Cl₂)または一臭化イオウ)を用いて、適当なアルデヒドを硫化することにより、都合よく調製される。アルデヒドとハロゲン化イオウとの反応は、所望温度(これは、約-30℃～約250℃またはそれ以上の範囲とされ得る)にて、単に2つの反応物を混合することにより、行われ得る。より好ましい反応温度は、約10℃～約80℃である。この反応は、希釈剤または溶媒(例えば、ベンゼン)の存在下にて、行われ得る。ハロゲン化イオウ中における、アルデヒドの相対量は、広範囲に変えられ得る。たいていの場合には、この反応は、アルデヒド2モルとハロゲン化イオウ1モルとを包含する。

上の式VIIIにより表されるような他の有機ジスルフィドの調製は、多くの場合、チアービスアルデヒドから、当該技術分野で公知の方法(例えば、米国特許第3,817,928号に記述の方法)により、行われ得る。例えば、ヒドロキシ-酸誘導体(すなわち、1つのXはCHO、そして他のXはCOOHのものは、対応するチアービスアルデヒドを、アルカリ試薬(例えば、アルカリ金属水酸化物)で処理することにより、非常に都合よく得られる。続いて、このヒドロキシ基は、他の官能基(例えば、ハロゲン)に転化され得る。この酸基は、例えば、エステル基に転化され得る。以下の実施例は、有機ジスルフィド成分(B-6)の調製を例示する。

実施例B-6-A

窒素雰囲気下、52～60℃にて、イソブチルアルデヒド(14

40g、20モル)を、一塩化イオウ(1350g、10モル)に少量ずつ加える。この反応はわずかに発熱的である。この反応混合物を、次いで、100℃/11-13mmHgまで加熱し、揮発成分を蒸留する。この残留物を濾過する。この濾液は、30.5%のイオウ含量(理論的なイオウ含量31.1%)を有する所望生成物である。

実施例B-6-B

一塩化イオウ(1モル)およびイソブチルアルデヒド(2モル)を、この混合物に窒素を泡立たせつつ、反応させる。この生成物を、ミネラルスピリット溶媒から、蒸留および再結晶により、精製する。この精製チアービスアルデヒド2,2,5,5-テトラメチル-3,4-ジチアヘキサジオールは、81～83℃/0.02mmHgの沸点、24.3℃の融点、および31.3%のイオウ含量を有する。

実施例B-6-C

メタノール1000mlおよびナトリウム2gの混合物に対し、50～52℃にて、実施例B-6-Aのチアービスアルデヒド206g(1モル)を加える。この混合物を、反応が完結するまで、室温にて保つ。この反応混合物から単離された生成物は、6-ヒドロキシ-2,2,5,5-テトラメチル-3,4-ジチアヘキサン酸メチルである。これは、蒸留後、82～83℃/0.05mmHgの沸点を有することが、見いだされる。

実施例B-6-D

10%水酸化ナトリウム水溶液1200g(3モル)に対し、室

特表平 1-500912 (19)

温にて、実施例B-6-A のチアービスアルデヒド412 g (2 モル) を加える。発熱反応が起こり、反応温度は65℃に達する。この混合物を2時間攪拌する。このような混合物から(塩酸を用いた酸性化および沈澱により)単離された生成物は、6-ヒドロキシ-2,2,5,5-テトラメチル-3,4-ジチアヘキサン酸である。これは、蒸留後、89-89.5℃の融点を有する。

この発明のイオウ含有組成物は、少なくとも1種のイオウ含有物質(これは、成分(A)として同定され記述されている)、および少なくとも1種の第2物質(これは、(B-1)から(B-6)として同定された1種またはそれ以上の物質のいずれかとされ得る)を含有する。(B)に対する(A)の重量比は、2つの成分の性質や意図する用途に依存して、広範囲に変えられ得る。一般に、本発明の組成物において、(B)に対する(A)の重量比は、約1:10~約10:1の範囲である。ある特定の用途に対する比は、当業者により容易に決定され得る。

以下の実施例は、本発明の組成物を例示する:

| 組成物 1 | 重量部 |
|---------------|-----|
| 実施例ABの生成物 | 80 |
| 実施例B-1-H の生成物 | 50 |
| 組成物 2 | |
| 実施例ACの生成物 | 50 |
| 実施例B-1-E の生成物 | 90 |
| 組成物 3 | |

された種々の潤滑組成物中にて、効果的に使用され得る。これら潤滑組成物は、潤滑粘性のある多様なオイルに基づいている。このオイルには、天然および合成の潤滑油、およびそれらの混合物が包含される。主要な添加濃縮物を含有する潤滑組成物は、火花点火および圧縮点火の内燃機関エンジンのためのクランク室潤滑油として、効果的である。この内燃機関エンジンには、自動車およびトラックのエンジン、2サイクルエンジン、航空機のピストンエンジン、船舶および低負荷のディーゼルエンジンなどが包含される。また、自動伝達流体、回転軸の潤滑剤、ギア潤滑剤、金属加工の潤滑剤、油圧流体、および他の潤滑油およびグリース組成物は、主要な添加濃縮物と組み合わせて、有益とされ得る。

天然油には、動物油および植物油(例えば、ヒマシ油、ラード油)だけでなく、鉱物性の潤滑油(例えば、液状の石油オイル、およびパラフィンタイプ、ナフテンタイプまたは混合されたパラフィン-ナフテンタイプであって、かつ溶媒処理された鉱物性潤滑油または酸処理された鉱物性潤滑油)が包含される。石炭またはけつ岩から誘導される潤滑粘性のある油もまた、有用である。合成の潤滑油には、以下の炭化水素油およびハロ置換炭化水素油が包含される。この炭化水素油およびハロ置換炭化水素油には、例えば、重合されたオレフィンおよび混合重合されたオレフィン(例えば、ポリブチレン、ポリプロピレン、プロピレン-イソブチレン共重合体、塩素化されたポリブチレンなど); ポリ(1-ヘキセン)、ポ

| | |
|---------------|----|
| 実施例AFの生成物 | 80 |
| 実施例B-5-A の生成物 | 50 |
| 組成物 4 | |
| 実施例AGの生成物 | 70 |
| バインオイル | 30 |
| 組成物 5 | |
| 実施例AEの生成物 | 80 |
| 実施例B-5-K の生成物 | 50 |
| 組成物 6 | |
| 実施例ACの生成物 | 50 |
| 実施例B-5-N の生成物 | 50 |
| 組成物 7 | |
| 実施例ABの生成物 | 50 |
| 実施例B-6-A の生成物 | 50 |
| 組成物 8 | |
| 実施例ABの生成物 | 50 |
| 実施例B-1-C の生成物 | 25 |
| 実施例B-5-N の生成物 | 25 |

この発明のイオウ含有組成物は、潤滑剤の添加剤として有用である。この潤滑剤中では、この組成物は、主として、酸化防止剤および極圧剤および耐摩耗剤として、機能する。この発明のイオウ含有組成物もまた、機能流体(これは、炭化水素系または水系とされ得る)中にて、有用である。

この発明のイオウ含有組成物は、種々の用途のために処方

り(1-オクテン)、ポリ(1-デセン)など、およびそれらの混合物; アルキルベンゼン(例えば、ドデシルベンゼン、テトラデシルベンゼン、ジノニルベンゼン、ジ(2-エチルヘキシル)-ベンゼンなど); ポリフェニル(例えば、ビフェニル、テルフェニル、アルキル化されたポリフェニルなど); アルキル化されたジフェニルエーテルおよびアルキル化されたジフェニルスルフィドおよびその誘導体、それらの類似物および同族体などがある。

アルキレンオキシド重合体および混合重合体およびそれらの誘導体(この誘導体では、その末端水酸基は、エステル化、エーテル化などにより修飾されている)は、用いられ得る公知で合成の潤滑油の他のクラスを構成する。これらは、エチレンオキシドまたはプロピレンオキシドの重合により調製される油、これらポリオキシアルキレン重合体のアルキルエーテルおよびアリールエーテル(例えば、約1000の平均分子量を有するメチルポリイソプロピレングリコールエーテル、約500~1000の分子量を有するポリエチレングリコールジフェニルエーテル、約1000~1500の分子量を有するポリプロピレングリコールジエチルエーテルなど)、またはそれらのモノ-およびポリカルボン酸エステル(例えば、テトラエチレングリコールの酢酸エステル、混合されたC₁₂~C₁₈脂肪酸エステル、またはC₁₂オキソ酸ジエステル)、により例示される。

用いられ得る合成の潤滑油の他の適当なクラスには、ジカ

特表平1-500912 (20)

ルボン酸（例えば、フタル酸、コハク酸、アルキルコハク酸、アルケニルコハク酸、マレイン酸、アゼライン酸、スベリン酸、セバシン酸、フマル酸、アジピン酸、リノレン酸ダイマー、マロン酸、アルキルマロン酸、アルケニルマロン酸など）と、種々のアルコール（例えば、ブチルアルコール、ヘキシルアルコール、ドデシルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコールモノエーテル、プロピレングリコールなど）とのエステルが含有される。これらエステルの特定の例には、アジピン酸ジブチル、セバシン酸ジ(2-エチルヘキシル)、フマル酸ジ-n-ヘキシル、セバシン酸ジオクチル、アゼライン酸ジイソオクチル、アゼライン酸ジイソデシル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジデシル、セバシン酸ジエイコシル、リノレン酸ダイマーの2-エチルヘキシルジエステル、セバシン酸1モルとテトラエチレングリコール2モルおよび2-エチルヘキサン酸2モルとの反応により形成される錯体エステルなどが包含される。

合成油として有用なエステルもまた、C₈～C₁₂モノカルボン酸と、ポリオールおよびポリオールエーテル（例えば、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトールなど）とから形成されるエステルを包含する。

シリコンベースの油（例えば、ポリアルキル、ポリアリール、ポリアルコキシー、またはポリアリールオキシシロキサン油およびシリケート油）は、合成の潤滑剤の他の有用な

クラスを構成する。これには、例えば、テトラエチルシリケート、テトライソプロピルシリケート、テトラ(2-エチルヘキシル)シリケート、テトラ(4-メチルヘキシル)シリケート、テトラ(p-tert-ブチルフェニル)シリケート、ヘキシル(4-メチル-2-ペンントキシ)ジシリケート、ポリ(メチル)シロキサン、ポリ(メチルフェニル)シロキサンなどがある。他の合成の潤滑油には、リン含有酸の液状エステル（例えば、リン酸トリクレゾール、リン酸トリオクチル、デカンホスホン酸のジエチルエステルなど）、重合したテトラヒドロフランなどが包含される。

未精製油、精製油および再精製油（これは、上で開示のタイプの天然油または合成油のいずれかである。これは、これらのいずれかの2種またはそれ以上の混合物であってもよい）は、本発明の潤滑剤中で用いられ得る。未精製油とは、天然原料または合成原料から、さらに精製処理することなく、直接得られる油である。例えば、レトルト操作から直接得られるけつ岩油、第1段の蒸留から直接得られる石油オイル、またはエステル化工程から直接得られかつさらに処理せずに用いられるエステル油は、未精製油である。精製油は、1種またはそれ以上の特性を改良するべく、1段またはそれ以上の精製段階でさらに処理されたこと以外は、未精製油と類似している。このような精製方法の多くは、当業者には公知である。この方法には、例えば、溶媒抽出、二次蒸留、酸または塩基抽出、濾過、浸透などがある。再精製油は、精製油を得

るのに用いた工程と類似の工程により、得られる。この工程は、施設ですでに用いられている精製油に適用される。このような再精製油もまた、再生されたまたは再生加工された油として公知であり、そして浪費された添加剤、および油の分解精製物を除去するべく指示された方法により、しばしば付加的に処理される。

(以下余白)

一般に、本発明の潤滑剤および機能流体は、この発明のイオウ含有組成物の1種またはそれ以上を、この潤滑剤および機能流体に、改良された耐酸化特性、耐摩耗特性および/または極圧特性を供給するのに充分な量で含有する。通常、使用される量は、この潤滑組成物または機能流体組成物の全重量基準で、約0.01%～約20%、好ましくは、約0.1%～約10%である。極端に不利な条件下にて操作される潤滑組成物（例えば、船舶のディーゼルエンジンのための潤滑組成物）では、この発明のイオウ含有組成物は、潤滑組成物の全重量基準で、約30重量%まで、またはそれ以上の量で、存在し得る。

ある実施態様では、本発明の潤滑油組成物は、約0.1重量%を越えないリン、より一般的には、約0.08重量%を越えないリンを含有する。ある場合には、この組成物は、リンを含有しなくてもよい。一般に、本発明の潤滑油組成物中で存在するリンは、ホスホロジチオ酸塩（より特定すると、ホスホロジチオ酸のⅡ族金属塩）、有機亜リン酸塩（例えば、亜リン酸トリアルキル）などの形状とされる。約0.1重量%を越えないリンを含有する潤滑油組成物、より好ましくは約0.08重量%を越えないリンを含有する潤滑油組成物は、当該技術分野にて、“低リン潤滑油”として公知である。

本発明はまた、この発明のイオウ含有組成物の組合せにて、他の添加剤の使用を意図している。このような添加剤には、例えば、灰分生成タイプまたは無灰分タイプの清浄剤および分散剤、腐食防止剤および酸化防止剤、流動点降下剤、極圧

特表平1-500912(21)

剤、耐摩耗剤、色安定化剤および消泡剤が包含される。

灰分生成の清浄剤は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属と、スルホン酸またはカルボン酸との、油溶性で中性または塩基性の塩により、例示される。このような酸の最もよく用いられる塩は、ナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩、ストロンチウム塩およびバリウム塩である。

“塩基性の塩”との用語は、金属塩（ここで、この金属は、有機酸基よりも化学量論的に多量で存在する）を示すべく用いられる。この塩基性の塩を調製するために通常使用される方法には、酸の鉱油溶液を、化学量論的に過剰な量の金属中和剤（例えば、金属酸化物、水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩、またはスルフィド）で、約50℃の温度にて加熱すること、および得られた塊状物を濾過すること、が包含される。中和段階で、大過剰の金属の混合を助けるために、“促進剤”を使用することも同様に公知である。この促進剤として有用な化合物の例には、フェノール性物質（例えば、フェノール、ナフトール、アルキルフェノール、チオフェノール、硫化されたアルキルフェノール、およびホルムアルデヒドとフェノール性物質との縮合生成物）；アルコール（例えば、メタノール、2-プロパノール、オクチルアルコール、セロソルブ、カルビトール、エチレングリコール、ステアリアルアルコール、およびシクロヘキシルアルコール）；およびアミン（例えば、アニリン、フェニレンジアミン、フェノチアジン、フェニル

-β-ナフチルアミン、およびドデシルアミン）が包含される。この塩基性の塩を調製するために特に効果的な方法には、酸と、過剰の塩基性アルカリ土類金属の中和剤と少なくとも1種のアルコール促進剤とを混合すること、およびこの混合物を、例えば60〜200℃の高温で炭酸化すること、が包含される。

無灰分の清浄剤および分散剤は、その組成に依存して、この分散剤が、燃焼するとすぐに、不揮発性物質（例えば、酸化ホウ素または五酸化リン）を生じ得る、という事実にもかかわらず、そう呼ばれている；しかしながら、それは、通常、金属を含有せず、それゆえに、燃焼すると、金属を含有する灰を生じることではない。多くのタイプの物質が、当該技術分野で公知である。それらのいくつかは、この発明の潤滑組成物中での使用に適している。以下に例示する：

(1) カルボン酸またはそれらの誘導体（これは、少なくとも約34個の炭素原子、好ましくは少なくとも約54個の炭素原子を含有する）と、窒素含有化合物（例えば、アミン）、有機ヒドロキシ化合物（例えば、フェノールおよびアルコール）、および/または塩基性の無機物質との反応生成物。これら“カルボン酸分散剤”の例は、英国特許第1,306,529号、および以下を包含する多くの米国特許に記述されている：

| | | |
|-----------|-----------|-----------|
| 3,163,603 | 3,351,552 | 3,541,012 |
| 3,215,707 | 3,399,141 | 3,542,680 |
| 3,271,310 | 3,433,744 | 3,574,101 |

| | | |
|-----------|-----------|-----------|
| 3,281,357 | 3,448,048 | 3,630,904 |
| 3,311,558 | 3,451,933 | 3,632,511 |
| 3,340,281 | 3,467,668 | 3,725,441 |
| 3,346,493 | 3,522,179 | Re 26,433 |

(2) 比較的高分子量の脂肪族または脂環族のハロゲン化合物と、アミン（好ましくは、オキシアルキレンポリアミン）との反応生成物。これらは、“アミン分散剤”として特徴づけられ得、それらの例は、例えば、以下の米国特許に記述されている：

| | |
|-----------|-----------|
| 3,275,554 | 3,454,555 |
| 3,438,757 | 3,565,804 |

(3) アルキルフェノール（ここで、このアルキル基は、少なくとも約30個の炭素原子を含有する）と、アルデヒド（特に、ホルムアルデヒド）およびアミン（特に、ポリアルキレンポリアミン）との反応生成物。これは、“マンニヒ分散剤”として特徴づけられ得る。以下の米国特許に記述の物質は、例示である：

| | | |
|-----------|-----------|-----------|
| 2,459,112 | 3,442,808 | 3,591,598 |
| 2,984,550 | 3,454,497 | 3,634,515 |
| 3,166,516 | 3,461,172 | 3,697,574 |
| 3,355,270 | 3,539,633 | 3,725,480 |
| 3,413,347 | 3,586,629 | 3,980,569 |

(4) カルボン酸分散剤、アミン分散剤またはマンニヒ分散剤を、以下のような試薬で後処理することにより得られる

生成物；尿素、チオ尿素、二硫化炭素、アルデヒド、ケトン、カルボン酸、炭化水素置換の無水コハク酸、ニトリル、エポキシド、ホウ素化合物、またはその類似物。このタイプの例示物質は、以下の米国特許に記述されている：

| | | | |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 3,036,003 | 3,282,955 | 3,493,520 | 3,639,242 |
| 3,200,107 | 3,366,569 | 3,513,093 | 3,649,659 |
| 3,254,025 | 3,373,111 | 3,539,633 | 3,697,574 |
| 3,278,550 | 3,442,808 | 3,579,450 | 3,703,536 |
| 3,281,428 | 3,455,832 | 3,600,372 | 3,708,422 |

(5) 油溶性モノマー（例えば、ドデシルメタクリレート、ビニルデシルエーテル、および高分子量オレフィン）と、極性置換基を含有するモノマー（例えば、アミノアルキルアクリレートまたはアクリルアミドおよびポリ（オキシエチレン）置換アクリレート）との混合重合体。これらは、“重合体分散剤”として特徴づけられ得、それらの例は、以下の米国特許で開示されている：

| | |
|-----------|-----------|
| 3,329,658 | 3,666,730 |
| 3,449,250 | 3,687,849 |
| 3,519,565 | 3,702,300 |

上で記した特許の内容は、無灰分分散剤の開示に関して、ここに示されている。

本発明の潤滑剤に含有され得る、補助の極圧剤、および腐食防止剤および酸化防止剤は、塩素化脂肪族炭化水素（例えば、塩素化ワックス）により例示される。ホスホロジチオ酸

特表平1-500912 (22)

のⅡ族金属塩は、潤滑剤中に少量で包含され得る。但し、この潤滑剤の全てのリン含量は、0.1%を越えず、好ましくは0.08%を越えない。有用なホスホロジチオ酸金属の例には、ジシクロヘキシルホスホロジチオ酸亜鉛、ジオクチルホスホロジチオ酸亜鉛、ジ(ヘプチルフェニル)ホスホロジチオ酸バリウム、ジノニルホスホロジチオ酸カルシウム；および五硫化リンと、イソプロピルアルコールおよびn-ヘキシルアルコールの等モル混合物との反応により生成されるホスホロジチオ酸の亜鉛塩。

流動点降下剤は、ここで記述の潤滑油中にしばしば含有される、特に有用なタイプの添加剤である。オイルベースの組成物において、オイルベースの組成物の低温特性を改良する、このような流動点降下剤の用途は、当該技術分野で公知である。例えば、C.V.SmalheerおよびR.Kennedy Smithの“潤滑添加剤”(Lezius-Hiles Co. 出版社、クリーブランド、オハイオ、1967)の8ページを参照せよ。

有用な流動点降下剤の例には、ポリメタクリレート；ポリアクリレート；ポリアクリルアミド；ハロパラフィンワックスと芳香族化合物との縮合生成物；ビニルカルボキシレート重合体；フマル酸ジアルキルと脂肪酸のビニルエステルとアルキルビニルエーテルとの三元共重合体がある。この発明のために有用な流動点降下剤、それらの調製方法およびそれらの用途は、米国特許第2,387,501号；第2,015,748号；第2,655,479号；第1,815,002号；第2,191,498号；第2,666,746

号；第2,721,877号；第2,721,878号；および第3,250,715号に記述され、その内容は、これらに関連した開示に関して、ここに示されている。

消泡剤は、安定した泡の形成を低減させるかまたは防止するために、用いられる。典型的な消泡剤には、シリコンまたは有機重合体が包含される。

この発明のイオウ含有組成物は、潤滑剤または機能流体に直接加えられ得る。しかしながら、好ましくは、これらは、実質的に不活性で通常液状の有機希釈剤（例えば、鉱油、ナフサ、ベンゼン、トルエン、またはキシレン）で希釈され、添加濃縮物が形成される。これら濃縮物は、みづうは、この発明の硫化組成物を約20重量%～約90重量%で含有し、さらに、1種またはそれ以上の他の添加剤（これは、当該技術分野で公知であるか、またはこの上で記述されている）を含有する。この濃縮物の残りは、実質的に不活性で通常液状の希釈剤である。

以下は、本発明の潤滑組成物の実施例を例示している。全ての部およびパーセントは、ほかに指示がなければ、全組成物の重量基準である。

潤滑剤B

| | |
|--------------|----|
| 基油 | 98 |
| 実施例ACの生成物 | 1 |
| 実施例B-5-Nの生成物 | 1 |

潤滑剤C

| | |
|-----------|-----|
| 基油 | 98 |
| 実施例ACの生成物 | 1.5 |
| バインオイル | 0.5 |

潤滑剤D

| | |
|--------------|------|
| 基油 | 98 |
| 実施例AFの生成物 | 0.75 |
| 実施例B-1-Cの生成物 | 1.25 |

潤滑剤E

| | |
|--------------|-----|
| 基油 | 97 |
| 実施例ABの生成物 | 1.5 |
| 実施例B-6-Aの生成物 | 1.5 |

潤滑剤F

| | |
|-----------|----|
| 基油 | 96 |
| 実施例ABの生成物 | 2 |
| 実施例B-1-C | 1 |
| 実施例B-5-N | 1 |

潤滑剤G

| | |
|--------------|------|
| 実施例ABの生成物 | 0.80 |
| 実施例B-1-Hの生成物 | 0.35 |

潤滑剤A重量部

| | |
|-------------|------|
| 基油 | 98 |
| 実施例ABの生成物 | 1.25 |
| 実施例B-1-H生成物 | 0.75 |

| | |
|--------------------|---------|
| ジ-n-オクチルホスホロジチオ酸亜鉛 | 0.05(P) |
| ポリブチルコハク酸無水物ー | |
| エチレンポリアミン反応生成物 | 3.25 |
| C、モノーおよびジ-p-アルキル化 | |
| ジフェニルアミン | 0.35 |
| 塩基性の石油スルホン酸ナトリウム | 0.25 |
| 塩基性の石油スルホン酸カルシウム | 0.40 |
| シリコン消泡剤 | 70ppm |
| 基油 | 残り |

本発明の潤滑組成物は、潤滑油およびグリースの形状とされ得る。この潤滑油およびグリース中では、潤滑粘性のある上記オイルのいずれかが、媒体として使用され得る。この潤滑剤がグリース形状で用いられ得るところでは、潤滑油は、一般に、このグリース組成物全体と平衡させるのに十分な量で、使用される。一般に、このグリース組成物は、所望の特性を供するべく、増粘剤および他の添加成分を種々の量で含有する。

この発明のグリースを調製する際に、広範囲にわたる種々の増粘剤が用いられ得る。この増粘剤には、約12個～約30個の炭素原子を有する脂肪酸および脂肪物質のアルカリ金属石鹸およびアルカリ土類金属石鹸が包含される。この金属は、ナトリウム、リチウム、カルシウムおよびバリウムにより、代表される。脂肪物質の例には、ステアリン酸、ヒドロキシ

特表平1-500912 (23)

ステアリン酸、ステアリン、オレイン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、綿実油酸、および水素添加魚油が包含される。

他の増粘剤には、塩および塩-石鹼錯体が包含される。この塩-石鹼錯体には、ステアリン酸-酢酸のカルシウム塩（米国特許第2,197,263号）、ステアリン酸-酢酸のバリウム塩（米国特許第2,564,561号）、ステアリン酸-カプリル酸-酢酸のカルシウム塩錯体（米国特許第2,999,065号）、カプリル酸-酢酸のカルシウム塩（米国特許第2,999,066号）、および低分子量酸、中程度の分子量の酸および高分子量酸やナッツ油酸のカルシウム塩および石鹼がある。

このグリース組成物中で使用される特に有用な増粘剤は、性質が本質的に親水性である。しかし、これは、グリース組成物の成分として用いる前に、粘土粒子の表面に、長鎖の炭化水素基を導入することにより、疎水性の状態に転化され得る。この長鎖炭化水素基の導入は、例えば、アンモニウム化合物のような有機性のカチオン表面活性剤で予備処理することにより、なされる。典型的なアンモニウム化合物は、テトラアルキルアンモニウムクロライド（例えば、ジメチルジオクタデシルアンモニウムクロライド、ジメチルジベンジルアンモニウムクロライド）、およびそれらの混合物である。この転化方法は、当業者に公知であり、さらに論じる必要がないと考える。より特定すると、グリース組成物に使用するべく、増粘剤を形成する際に出発物質として有用な粘土には、天然に生じて化学的に変性されていない粘土が含有される。

スの機能流体の両者を包含する。この濃縮物は、一般に、本発明のイオウ含有組成物を、約10重量%～約90重量%の量で含有する。この水ベースの機能流体は、一般に、イオウ含有組成物を、約0.05重量%～約15重量%の量で含有する。この濃縮物は、一般に、約50%を越えない量、好ましくは25%を越えない量、より好ましくは15%を越えない量、さらに好ましくは6%を越えない量の炭化水素油を含有する。この水ベースの機能流体は、一般に、約15%を越えない量、好ましくは約5%を越えない量、より好ましくは2%を越えない量の炭化水素油を含有する。

これら濃縮物および水ベースの機能流体は、必要に応じて、水ベースの機能流体中に通常使用される他の従来の添加剤を含有していてもよい。これら他の添加剤には、界面活性剤；増粘剤；油溶性で水不溶性の機能添加剤（例えば、耐摩耗剤、極圧剤、分散剤など）；および補助的な添加剤（例えば、錆止め剤、せん断安定化剤、殺菌剤、染料、水軟化剤、臭気マスキング剤、消泡剤など）が包含される。

この濃縮物は、より少量の水および比較的多量の他の成分を含有すること以外は、水ベースの機能流体に類似している。この濃縮物は、水で希釈することにより、水ベースの機能流体に転化され得る。この希釈は、ふつうは、標準的な混合方法により、行われる。これは、多くの場合、好都合な方法である。この濃縮物は、追加の水が加えられる前に、使用するところまで輸送され得るからである。それゆえ、最終的な水

これらの粘土は、結晶性で錯体状のケイ酸塩である。その正確な組成は、明確な記述を必要とする。それらが、ある天然の原料から、他の原料に、広範囲に変えられ得るからである。これらの粘土は、錯体状の無機ケイ酸塩（例えば、アルミニウムシリケート、マグネシウムシリケート、バリウムシリケートおよびその類似物）として記述され得る。これらは、ケイ酸塩格子に加えて、カチオン交換可能な基（例えばナトリウム）の変換量を含有する。所望の増粘剤に転化するのに特に有用な親水性粘土には、モンモリロナイト粘土（例えば、ベントナイト粘土、アクバルジャイト粘土、ヘクトライト粘土、イライト粘土、サボナイト粘土、セピオライト粘土、黒雲母粘土、パーミキュライト粘土、ゼオライト粘土およびその類似物）が包含される。この増粘剤は、全グリース組成物の重量基準で、約0.5%～約30%、好ましくは、3%～15%の量で使用される。

本発明は、また、少なくとも1種の本発明のイオウ含有組成物を有する水相により特徴づけられる水性組成物を包含する。このイオウ含有組成物は、該水相中に分散または溶解されている。ある実施態様では、この水相は非連続水相であってもよいものの、好ましくは、この水相は連続水相である。これら水性組成物は、ふつうは、少なくとも約25重量%の水を含有する。このような水性組成物は、約25重量%～約80重量%、好ましくは約40重量%～約65重量%の水を含有する濃縮物、および一般に約80重量%を越える水を含有する水ベ-

ースの機能流体に、実質的な量の水を運ぶ費用が節約される。この濃縮物を処方するのに必要な水（これは、取扱いの容易性および便利さの因子により、主として決定される）だけが、輸送される必要がある。

一般に、これら水ベースの機能流体は、この濃縮物を水で希釈することにより、製造される。ここで、濃縮物に対する水の割合は、ふつうは、重量比で約80:20～約99:1の範囲内である。これらの範囲内で希釈が行われるとき認められ得るように、この最終的な水ベースの機能流体は、せいぜい、わずかな量の炭化水素油を含有する。

本発明の種々のより好ましい実施態様では、この水ベースの機能流体は、溶液形状である。これに対して、他の実施態様では、この機能流体は、溶液とはほとんど変わらないと思われるミセル分散形状またはマイクロエマルジョン形状である。溶液、マイクロ分散またはマイクロエマルジョンのいずれが形成されるかは、とりわけ、使用される特定の成分に依存する。

(以下余白)

特表平1-500912(24)

水性組成物を調製する方法もまた、本発明の範囲内に包含される。この水性組成物には、濃縮物および水ベースの機能流体の両方が包含され、水ベースの機能流体で通常使用される他の従来の添加剤を含有する。これらの方法には、以下の段階が包含される：

(1) 本発明のイオン含有組成物と、このような他の従来の添加剤とを、同時にまたは連続して混合し、分散または溶液を形成すること；必要に応じて、

(2) 該分散または溶液を水と混合して、該水性濃縮物を形成すること；および／または

(3) 該分散または溶液、または濃縮物を、水で希釈すること。ここで、用いられる水の全重量は、本発明の成分の所望濃縮物、該濃縮物中の他の機能添加剤または該水ベースの機能流体、を供するのに必要な量である。

これらの混合段階は、好ましくは、従来の装置を用いて、室温またはわずかに高温（ふつうは、100℃より低く、多くの場合50℃より低い）にて、行われる。上で述べたように、この濃縮物が形成され得、次いで、使用される場所まで運ばれる。この場所では、この濃縮物は、水と希釈され、所望の水ベースの機能流体が形成される。他の場合には、最終的な水ベースの機能流体は、この濃縮物または分散または溶液を形成するのに用いるのと同じ装置にて、直接形成され得る。

本発明の水性組成物中で有用な界面活性剤は、カチオンタイプ、アニオンタイプ、ノニオンタイプまたは両性タイプと

され得る。各タイプのこのような界面活性剤の多くは、当該技術分野で公知である。例えば、マクカッチェオン(McCutcheon)の“エマルジョンおよび清浄剤”、1981、ノースアメリカン出版、McCutcheon Divisionにより刊行、MC出版社、Glen Rock, ニュージャージー, U.S.A.を参照せよ；これらのページの内容は、これに関する開示について、ここに示されている。

これらの界面活性剤は、用いられるとき、一般に、本発明の濃縮物および水ベースの機能流体中において、種々の添加剤、特に以下で論じた機能添加剤の分散を助ける効果量で使用される。好ましくは、この濃縮物は、これら界面活性剤の1種またはそれ以上を、約75重量%まで、より好ましくは約10重量%～約75重量%で含有し得る。この水ベースの機能流体は、これら界面活性剤の1種またはそれ以上を、約15重量%まで、より好ましくは約0.05重量%～約15重量%で含有し得る。

多くの場合、本発明の水性組成物は、該組成物を増粘させるための少なくとも1種の増粘剤を含有する。一般に、これら増粘剤は、多糖類、合成の増粘ポリマー、またはこれらの2種またはそれ以上の混合物とされ得る。有用な多糖類には、“工業ガム”、WhistlerおよびB. Miller, アカデミックプレスにより出版、1959、に開示のガムのような天然ガムがある。水溶性で増粘の天然ガムに関するこの本の開示は、その内容がここに示されている。このようなガムの特定の例には、

アガーガム、グアーガム、アラビアガム、アルギン、デキストラン、キサンテンガム、およびその類似物がある。また、本発明の水性組成物の増粘剤として有用な多糖類には、セルロースエーテルおよびセルロースエステルがある。この多糖類には、ヒドロキシヒドロカルビルセルロースおよびヒドロカルビルヒドロキシセルロースおよびその塩が包含される。このような増粘剤の特定の例には、ヒドロキシエチルセルロース、およびカルボキシメチルセルロースのナトリウム塩がある。このようないずれの増粘剤の2種またはそれ以上もまた、有用である。

本発明の水性組成物で用いられる増粘剤は、冷水（10℃）および温水（90℃）の両方に可溶なことが、一般的な必要条件である。この増粘剤には、メチルセルロース（これは、冷水中では可溶であるが、温水中では不溶である）のような物質は除外される。しかしながら、このような温水中に不溶の物質は、本発明の水性組成物に、他の機能を付与する（例えば、潤滑性を与える）ために用いられ得る。

他の有用な増粘剤は、当業者に公知であり、多くは、上記マクカッチェオンの出版物（“機能物質”、1976、pp.135～147、包括的）中における表で見いだされ得る。一般的な必要条件に合った水溶性の重合体増粘剤に関連して、ここでの開示の内容は、ここに示されている。

典型的には、この増粘剤は、本発明の水性組成物中にて、増粘量で存在する。使用時には、この増粘剤は、本発明の濃

縮物の約70重量%まで、好ましくは約20重量%～約50重量%のレベルで存在する。この増粘剤は、本発明の機能流体の約1.5重量%～約10重量%、好ましくは約3重量%～約6重量%の範囲のレベルで存在する。

この水系で用いられ得る機能添加剤は、典型的には、以下の油性で水に不溶な添加剤である：この添加剤は、従来のオイルベースの系にて、極圧剤、耐摩耗剤、荷重支持剤、分散剤、摩擦調節剤、潤滑剤などとして機能する。これらは、また、すべり防止剤、フィルム形成剤および摩擦調節剤としても機能する。よく知られているように、このような添加剤は、2種またはそれ以上の上記様式で作用し得る；例えば、極圧剤は、多くの場合、荷重支持剤として機能する。

“油性で水に不溶な機能添加剤”との用語は、25℃の水100ccあたり、約1グラムのレベルを越えて溶解しないものの、鉱油中では、25℃で1lあたり少なくとも1グラムの範囲で溶解する機能添加剤を示す。

これら機能添加剤もまた、ある固形潤滑剤（例えば、グラファイト、二硫化モリブデンおよびポリテトラフルオロエチレン）、および関連した固形重合体を含有し得る。

これら機能添加剤は、また、摩擦重合体の形成物質を含有し得る。要約すれば、これらは、潜在的な重合体形成物質である。この物質は、低濃度で液状担体中に分散され、そして摩擦表面または接触表面で重合して、この表面で保護の重合体フィルムが形成される。

この機能添加剤もまた、水中にて、合成のまたは天然のラテックスまたはそれらのエマルジョンのようなフィルム形成物質とされ得る。このようなラテックスには、天然のゴム状ラテックス、およびポリスチレン-ブタジエン合成ラテックスが包含される。

この機能添加剤は、また、びびり防止剤またはきしみ防止剤とされ得る。前者の例には、アミド-ジチオリン酸金属の結合物（これは、例えば、西ドイツ国特許1109302号に開示されている）；アミン塩-アゾメテン（azomethene）結合物（これは、例えば、英国特許明細書893977号に開示されている）；またはジチオリンアミン（これは、例えば、米国特許第3,002,014号に開示されている）がある。きしみ防止剤の例には、N-アシルサルコシンおよびそれらの誘導体（これは、例えば、米国特許第3,156,652号および第3,156,653号に開示されている）；硫化された脂肪酸およびそれらのエステル（これは、例えば、米国特許第2,913,415号および第2,982,734号に開示されている）；および二量化された脂肪酸のエステル（これは、例えば、米国特許第3,039,967号に開示されている）がある。上で引用した特許の内容は、本発明の水系で機能添加剤として有用なびびり防止剤およびきしみ防止剤に相当であるこれら開示について、ここに示されている。

本発明の水系で有用な機能添加剤の特定の例には、以下の市販生成物が包含される。

表1

| 機能添加剤の商標 | 化学的記述 | 業者 |
|---------------|------------------|----------------------|
| Anglamol 32 | クロロ硫化炭化水素 | ルーブリゾール ¹ |
| Anglamol 75 | ジアルキルリン酸亜鉛 | ルーブリゾール ¹ |
| Molyvan L | チアホスホモリブデート | バンデルビルト ² |
| Lubrizol-5315 | 硫化された環状カルボン酸エステル | ルーブリゾール ¹ |
| Emcol TS 230 | 酸性のリン酸エステル | ウィチコ ³ |

1 ルーブリゾール(Lubrizol)社、ウィックリフ、オハイオ、U.S.A.

2 R.T.バンデルビルト(Vanderbilt)社、ニューヨーク、N.Y., U.S.A.

3 ウィチコ(Witco)化学社、有機部門、ヒューストン、テキサス、U.S.A.

上で記述の機能添加剤のいずれか2種またはそれ以上の混合物もまた、用いられ得る。

典型的には、この機能添加剤の機能的な効果量が、本発明の水性組成物中で存在する。

用語“機能的な効果量”とは、該添加剤を加えることにより、意図された所望の特性を与えるための、添加剤の充分な量を示す。例えば、添加剤が錆止め剤なら、該錆止め剤の機

能的な効果量は、それが加えられる組成物の錆止め特性を増すのに充分な量とされる。同様に、この添加剤が耐摩耗剤なら、該耐摩耗剤の機能的な効果量は、それが加えられる組成物の耐摩耗特性を改良するための、耐摩耗剤の充分な量とされる。

この発明の水系は、多くの場合、少なくとも1種の金属腐食防止剤を含有する。これら防止剤は、鉄金属または非鉄金属（例えば、銅、青銅、黄銅、チタン、アルミニウムおよびその類似物）のいずれか一方または両方の腐食を防止する。この防止剤は、実際には、有機または無機のいずれであってよい。ふつうは、それは、所望の防止作用を供するべく、水中で十分に溶解される。しかし、それは、水に溶解させなくても腐食防止剤として機能し得るため、水溶性である必要はない。本発明の水系で有用な多くの適当な無機防止剤は、当業者に公知である。これらには、“金属の保護被覆”、Burns および Bradley、レインホルド(Reinhold)出版社、2版、13章、p.596-605、に記述されたものが包含される；防止剤に関するこの開示内容は、ここに示されている。

本発明の水系には、また、染料（例えば、酸性緑色染料）；水軟化剤（例えば、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム塩またはニトリロ三酢酸）；臭気マスキング剤（例えば、シトロネラ、レモンのオイルおよびその類似物）；および消泡剤（例えば、公知のシリコーン消泡剤）が包含され得る。

本発明の水系には、また、凍結防止の添加剤が包含され得

る。ここでは、この添加剤は、この組成物を低温で用いるのに望ましい。エチレングリコールや類似のポリオキシアルキレンポリオールのような物質は、凍結防止剤として用いられ得る。明らかに、用いられる量は、所望の凍結保護の程度に依存し、通常の当業者に公知である。

本発明の水系を製造する際に用いる上に記述の成分の多くは、このような水性組成物に1つ以上の特性を示すかまたは与える工業生成物である。それゆえ、1つの成分は、いくつかの機能を与え得、従って、他の成分を追加する必要がなくなるかまたは低減される。それゆえ、例えば、トリブチル錫オキシドのような極圧剤はまた、殺菌剤として機能し得る。

この発明は、そのより好ましい実施態様に関連して、説明されているものの、それらの種々の変形は、この明細書を読むとすぐに、当業者により明らかとなるべきである。従って、ここで開示の発明は、添付の請求の範囲内に入るこれら変形を含めるつもりであることが、理解されるべきである。

(以下余白)

補正書の翻訳文提出書（特許法第184条の7第1項）

昭和63年6月8日

特許庁長官殿

1. 国際出願番号

PCT/US87/02521

2. 発明の名称

リュウカ ソメイダ ジェンカブダイ
硫化組成物および潤滑剤

3. 特許出願人

住所 アメリカ合衆国 オハイオ 44092

ウィクリフ、レークランド ブールバード 29400

名称 ザ ルブリゾル コーポレーション

代表者 ヒル、ジョージ アール

国籍 アメリカ合衆国

4. 代理人

住所 〒530 大阪府大阪市北区西天満6丁目1番2号

千代田ビル別館4階

氏名 (7828) 弁理士 山本秀策

電話(大阪) 06-361-1139

5. 補正書の提出年月日

1988年4月6日

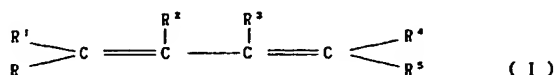
6. 添付書類の目録

(1) 補正書の翻訳文

1通

特許

(A) および/または(B) 中の前記脂肪酸共役ジエンは、次式に対応する：



ここで、RからR⁵は、それぞれ独立して、水素、アルキル、ハロ、アルコキシ、アルケニル、アルケニルオキシ、カルボキシ、カルボキシエステル、シアノ、アミノ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、フェニル、およびRからR⁵に対応して1個～3個の置換基で置換されたフェニルからなる群から選択される。

5. 請求の範囲第1項に記載の組成物であって、ここで、(A) 中のディールスーアルダー付加物に対するイオウのモル比は約1.8～約4.0である。

6. 請求の範囲第1項に記載の組成物であって、ここで、(B) 中のディールスーアルダー付加物に対するイオウのモル比は1.2以下：1である。

7. 請求の範囲第4項に記載の組成物であって、ここで、R²およびR³は水素、そしてR、R¹、R⁴およびR⁵は、それぞれ独立して、水素、クロロまたは低級アルキルである。

8. 請求の範囲第3項に記載の組成物であって、ここで、前記ジエノフィルは、少なくとも1個ではあるが2個を越えない以下の基を含有する点で、さらに特徴づけられる：

請求の範囲

1. 以下の組合せを含有するイオウ含有組成物：

(A) 少なくとも1種の第1のイオウ含有物質；これは、イオウ源と、少なくとも1種のディールスーアルダー付加物との、少なくとも1.7：1のモル比での反応生成物を含有する；および

(B) 以下の(1)、(2)、または(3)を含有する少なくとも1種の第2の物質；

(1)イオウ源と、ディールスーアルダー付加物との、1.7以下：1のモル比の反応生成物。

(2)テルペン化合物、または

(3)テルペン化合物およびオレフィン性化合物の混合物を硫化することにより得られるイオウ含有物質。

2. 請求の範囲第1項に記載の組成物であって、ここで、

(A) および(B) の前記ディールスーアルダー付加物は、少なくとも1種のジエノフィルと、少なくとも1種の脂肪酸共役ジエンとの付加物である。

3. 請求の範囲第2項に記載の組成物であって、ここで、

(A) および/または(B) 中の前記ジエノフィルは、 α 、 β -エチレン性不飽和脂肪酸カルボン酸エステル、 α 、 β -エチレン性不飽和脂肪酸カルボン酸アミド、 α 、 β -エチレン性不飽和脂肪酸ハロゲン化物、またはそれらの混合物を含有する。

4. 請求の範囲第2項に記載の組成物であって、ここで、

-C(O)OR。

ここで、R₀は、約40個までの炭素原子を有する飽和脂肪酸アルコールの残基である。

9. 請求の範囲第8項に記載の組成物であって、ここで、前記ジエノフィルは、アクリル酸またはメタクリル酸のエステルである。

10. 請求の範囲第4項に記載の組成物であって、ここで、前記ジエンは、ビベリレン、イソプレン、メチルイソブレン、クロロブレン、1,3-ブタジエン、またはそれらの混合物である。

11. 請求の範囲第10項に記載の組成物であって、ここで、前記ジエンは1,3-ブタジエンである。

12. 請求の範囲第1項に記載の組成物であって、ここで、前記テルペン化合物は、テルペン炭化水素とそれらの酸素含有誘導体との混合物である。

13. 請求の範囲第1項に記載の組成物であって、ここで、前記テルペン化合物は、テルペンチン、バインオイル、またはジベンテンである。

14. 請求の範囲第12項に記載の組成物であって、ここで、前記酸素含有誘導体はテルペンアルコールである。

15. 請求の範囲第13項に記載の組成物であって、ここで、前記テルペン化合物はバインオイルである。

16. 請求の範囲第1項に記載の組成物であって、ここで、

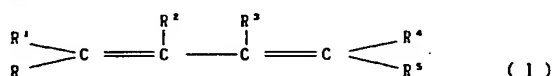
特表平1-500912(27)

(B) に対する(A)の重量比は、約1:10~約10:1である。

17. 請求の範囲第1項に記載の組成物であって、ここで、前記第2物質(B)は、(1)、(3)、またはそれらの混合物から選択される。

18. 以下の(A)および(B)の組合せを含有するイオウ含有組成物:

(A) 以下の反応生成物を含む少なくとも1種の第1のイオウ含有物質: この反応生成物は、イオウと、少なくとも1種のディールスーアルダー付加物との、約1.8:1~約4:1のモル比での生成物である; ここで、該付加物は、 α 、 β -エチレン性不飽和脂肪族カルボン酸アミド、および α 、 β -エチレン性不飽和脂肪族ハロゲン化物: からなる群から選択された少なくとも1種のジエノフィルと、(1)式に対応する少なくとも1種の脂肪族共役ジエンとの、1:1付加物から実質的になる:



ここで、R からR⁵は、それぞれ独立して、水素、アルキル、ハロ、アルコキシ、アルケニル、アルケニルオキシ、カルボキシ、カルボキシエステル、シアノ、アミノ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、フェニル、および R からR⁵に対応して1個~3個の置換基で置換されたフェニルからなる群から選択される; および

により、さらに特徴づけられる:



ここで、R₀は、約40個までの炭素原子を有する不飽和脂肪族アルコールの残基である。

21. 請求の範囲第18項に記載の組成物であって、ここで、前記ジエンは、ビベリレン、イソブレン、メチルイソブレン、クロロブレン、1,3-ブタジエン、またはそれらの混合物である。

22. 請求の範囲第20項に記載の組成物であって、ここで、前記ジエノフィルは、アクリル酸またはメタクリル酸のエステルである。

23. 請求の範囲第18項に記載の組成物であって、ここで、前記テルベン化合物は、テルベン炭化水素およびそれらの酸素含有誘導体の混合物である。

24. 請求の範囲第18項に記載の組成物であって、ここで、前記テルベン化合物は、テルベンチン、バインオイル、またはジベンテンである。

25. 請求の範囲第23項に記載の組成物であって、ここで、前記酸素含有誘導体はテルベンアルコールである。

26. 請求の範囲第24項に記載の組成物であって、ここで、前記テルベン化合物はバインオイルである。

27. 以下の(A)および(B)の組合せを含むイオウ含有組成物:

(B) 以下の(1)、(2)、または(3)を含有する少なくとも1種の第2物質:

(1)ディールスーアルダー付加物に対するイオウのモル比が約1:1を越えないこと以外は、上の(A)で定義されたような反応生成物、

(2)テルベン化合物、または

(3)少なくとも1種のテルベン化合物と、次式で示される少なくとも1種の他のオレフィン性化合物との混合物を硫化することにより調製される硫化組成物:



ここで、R¹、R²、R³およびR⁴は、独立して、水素、または他の有機基、そしてオレフィン性二重結合は、非芳香族性二重結合であり、オレフィン性化合物に対するテルベン化合物の混合物の当量比は、約1:20~約10:1であって; そして(B)に対する(A)の重量比は約10:1~約1:10である。

19. 請求の範囲第18項に記載の組成物であって、ここで、(A)および/または(B)中のR²およびR³は、それぞれ、水素、そしてR、R¹、R⁴およびR⁵は、それぞれ独立して、水素、クロロまたは低級アルキルである。

20. 請求の範囲第18項に記載の組成物であって、ここで、(A)および/または(B)中の前記ジエノフィルは、少なくとも1個ではあるが、2個を越えない次式の基を含有すること

(A) 以下の反応生成物を含む少なくとも1種の第1のイオウ含有物質: この反応生成物は、イオウと、シクロヘキサン酸または酸エステルとの、約1.8:1~約2.2:1のモル比での生成物である; および

(B) 以下の(1)または(2)を含む少なくとも1種の第2のイオウ含有物質:

(1)シクロヘキサン酸またはエステルに対するイオウの比が約0.8:1~約1.2:1であること以外は、(A)と同様のイオウ含有物質、または

(2)バインオイルと、約8個~約36個の炭素原子を含有する少なくとも1種の α -エチレン性不飽和脂肪族オレフィンとの混合物を硫化することにより調製される硫化組成物。

28. 実質的に不活性で通常液状の希釈剤、および請求の範囲第1項、第18項、または第27項に記載のイオウ含有組成物の約20~90重量%を含有する、添加濃縮物。

29. 潤滑粘性のある少なくとも1種のオイルの主要量、および請求の範囲第1項、第18項、または第27項記載のイオウ含有組成物の少量を含有する、潤滑剤または機能流体組成物。

国际调查报告

International Application No. PCT/US 87/02521

C. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (Inventor's classification system only, optional only)
According to International Patent Classification (IPC) or to suit localized Classification and IPC: C 10 M;
IPC⁴: C 10 M 135/02; C 10 M 141/08; // (C 10 M 141/08, 125/02,
135/04, 135/06); C 10 M 30/06

H. FIELDS SEARCHED
Classification System: Minimum Documentation Searched: C 10 M

IN DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT*

| Category * | Number of Document, ** with indication, where appropriate, of the relevant passages ** | Relevant to Claim No. ** |
|------------|---|--|
| X | WO, A, 86/04601 (LUBRIZOL) 14 August 1986 see pages 83-89, claims 1,5-17,22-28, 35,37,40-42,44,45; page 40, example XVII - page 55, example XXXIII; page 7, paragraph 1 | 1-63 |
| X | WO, A, 86/04602 (LUBRIZOL) 14 August 1986 see pages 39-43, claims 1,5-13,16-29; page 25, example XV - page 26, example XX; page 34, paragraph 1 | 1-5,7-13, 16-21,23, 24,27-40, 43-63 |
| A | US, A, 4584113 (R.H. WALSH) 22 April 1986 see claims 1-29 cited in the application | 1,12-25, 32-34,39- 63 |
| A | WO, A, 86/03772 (LUBRIZOL) 3 July 1986 see claims 1-18; page 33, paragraph 3 - page 34, paragraph 1 | 1-4,6-13, 16-21,23, 24,34-40, 43-63 |
| X | US, A, 4582618 (cited in the application) US, A, 3632566 (L.E. COLEMAN) 4 January 1972 | 1-5,7-11, 16-18,34- |

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance; "X" prior document but published on or after the international filing date; "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other (except reason (a) only); "O" document referring to or containing, also, substance or other matter; "D" document published prior to the international filing date but later than the priority date claiming.

** "A" prior document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the substance but cited to establish the substance or priority claim(s) of the claimed invention; "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to improve on previous art; "L" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to improve on previous art when the document is compared with one or more other such documents, such combination being deemed to be a further advance in the art; "O" document of the same patent family.

IV. CERTIFICATION
Date of the actual completion of the international search: 29th January 1988
Date of making of the international search report: 26 FEB 1988
International Searching Authority: EUROPEAN PATENT OFFICE
Author of a Certificate: P.C.G. VAN DER PUTTEN

Form PCT/ISA 210 (second sheet) (January 1988)

IN DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)

| Category * | Number of Document, ** with indication, where appropriate, of the relevant passages ** | Relevant to Claim No. ** |
|------------|--|--------------------------|
| | see claims 1-11; column 20, line 70 - column 21, line 14; column 21, lines 44-48 cited in the application | 18,43-45, 55,56 |
| A | EP, A, 0107282 (LUBRIZOL) 2 May 1984 see claims 1-16 | 1,16-34, 43-50 |

Form PCT/ISA 210 (third sheet) (January 1988)

国际调查报告

US 6702521
SA 19284

This report lists the patent family members relating to the patent document cited in the above-mentioned international search report. The members are to be considered in the European Patent Office (EPO) file no. 11/02128. The European Patent Office is in no way liable for the particular facts and merely given for the purpose of information.

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|--|--|
| WO-A- 8604601 | 14-08-86 | US-A- 4612129 AU-A- 5393986 EP-A- 0217810 JP-T- 62501917 | 16-09-86 26-08-86 15-04-87 30-07-87 |
| WO-A- 8604602 | 14-08-86 | AU-A- 5450586 US-A- 4623473 EP-A- 0211066 JP-T- 62501571 | 26-08-86 18-11-86 25-02-87 25-06-87 |
| US-A- 4584113 | 22-04-86 | WO-A- 8602638 AU-A- 5062585 EP-A- 0193782 JP-T- 62500590 US-A- 4664825 | 09-05-86 15-05-86 05-11-86 12-03-87 12-05-87 |
| WO-A- 8603772 | 03-07-86 | US-A- 4582618 AU-A- 5207286 EP-A- 0204829 JP-T- 62501014 | 15-04-86 22-07-86 17-12-86 23-04-87 |
| US-A- 3632566 | 04-01-72 | US-E- 27331 GB-A- 1195749 FR-A- 1563370 DE-A, C 1643442 US-A- 3458915 | 11-04-72 24-06-70 21-03-69 08-04-71 03-03-70 |
| EP-A- 0107282 | 02-05-84 | AU-A- 2065883 JP-A- 59135290 CA-A- 1228847 | 03-05-84 01-08-84 03-11-87 |

FORM PCT/ISA 210

For more details about this report, see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/83

第1頁の続き

⑤Int.Cl.

識別記号

庁内整理番号

//C 10 M 141/08
 135:22
 127:00
 127:04)
 C 10 N 30:06
 30:10
 40:00

B-8217-4H

⑦発明者 ウオルシュ, リード, ヒュバー アメリカ合衆国 オハイオ 44060 メンター, スプリングバレー
 ドライブ 8785